

REMARKS

The abstract and specification have been amended in order to correct grammatical and idiomatic errors contained therein. No new matter has been added.

In order to expedite the prosecution of the present application, the subject matter of Claim 4 has been incorporated into Claim 1. As such, Claim 4 has been canceled. Additionally, the subject matter of Claim 2 has been combined with newly presented Claim 1 and represented as newly added Claim 5. Accordingly, Claim 2 has been canceled. No new matter has been added.

Claims 1-4 have been rejected under 35 USC 102(b) as being anticipated by Zastrow et al WO 95/03061 or Zastrow et al '490 or Zastrow et al '835. Claims 1-4 also have been rejected under 35 USC 102(b) as being anticipated by JP 9-169523. Claims 1-4 also have been rejected under 35 USC 103(a) as being unpatentable over Golz-Berner et al. Claims 1-4 also have been provisionally rejected under the judicially created doctrine of obviousness-type double patenting over Claims 9-12 of application Serial No. 10/158 570. Applicants respectfully traverse these grounds of rejection and urge reconsideration in light of the following comments.

The presently claimed invention is directed to a ferrite fine powder having a mean particle size of 0.3 to 30 microns and consisting of spherical single-crystal particles. As discussed in the present specification, ferrite particles are typically used in applications where high magnetic permeability, low coercive force and low loss are required, such as in cores of inductors, transformers and filters, and ferrites having a high crystal magnetic anisotropy are typically used as permanent magnetic materials and high-density magnetic recording materials.

Although different types of ferrite powders have been used in various applications, a truly spherical, fine single-crystal ferrite powder having excellent magnetic properties has not been developed before the present invention. As

discussed in the present specification, the spherical fine powders of the present invention have a single-crystal structure relatively unaffected by grain boundaries and impurities, do not aggregate, and are highly dispersible and packable. This makes it possible to obtain a dense, high-performance ferrite sintered body having excellent magnetic properties and mechanical strength. Additionally, the ferrite powder of the present invention can be uniformly dispersed in a polymeric material thereby minimizing variation in its properties throughout the polymeric material and enhancing the packing density. It is respectfully submitted that the prior art cited by the Examiner does not disclose the presently claimed invention.

As discussed by the Examiner, the three Zastrow et al references disclose preparations for improving blood circulation which comprise finely divided magnetically hard single-domain particles having a particle size range of between 0.6 to 1.2 microns. For some reason, the Examiner holds that these particles are spherical in shape and thereby anticipate the originally presented claims.

At the outset, Applicants wish to point out that the barium or strontium hexaferrite particles disclosed in the Zastrow patents have an aspect ratio, diameter/thickness ratio, of 3:1 to 10:1. Therefore, the particles disclosed in the Zastrow et al references are flat and not spherical as required by the present invention. Therefore, it is respectfully submitted that the presently claimed invention is clearly patentably distinguishable over the Zastrow et al references.

Claims 1-4 also have been rejected under 35 USC 102(b) as being anticipated by JP 9-169523. As discussed by the Examiner in the Office Action, this reference is disclosed on page 3 of the present specification where it is stated that the ferrite fine powder of this reference does not have a spherical shape with the mean particle size of from 0.1 to 30 microns. In the Office Action, the Examiner makes the

statement that he begs to differ. While the Examiner has the right to differ, he is required to provide reasons as to why he feels that the disclosure in the present specification is inaccurate. Simply putting forth the proposition that "the Examiner begs to differ", without providing any additional reasoning, is not sufficient to rebut the express statement contained in the present specification.

The process disclosed in JP 9-169523 and the process of the present invention are different. As discussed in paragraph [0046] of this reference,

"As clear from the above results, in order to avoid the formation of coarse particles, it is necessary to vaporize water included in the aqueous metal chloride solution and the metal chloride prior to proceeding oxidizing reaction. In order to suppress the oxidation of the chloride in the above process, hydrochloric acid should be added in an appropriate amount to the aqueous chloride solution and the water should be vaporized in a strong reducing atmosphere containing hydrogen. Further, the oxidizing reaction of the chloride proceeds by being accompanied by vapor phase epitaxy using iron oxide particles deposited in the vapor phase as a nuclei in the presence of water vapor and oxygen. Uniform composite iron oxide particles having a desired particle size can be obtained by fully performing the above oxidizing reaction."

In the production process of JP 9-169523, the oxidizing reaction of the metal chloride occurs after water and the metal chloride are completely vaporized and is thereby different from the process of the present invention. In paragraphs [0031] and [0034] of the present application, thermal decomposition of the metal compounds occur simultaneously with the vaporization of a solvent, such as water, from the droplets, not after vaporization of the metal compounds, in order to form single-crystal ferrite particles. Although the process disclosed in JP 9-169523 can produce very fine ferrite particles, even if the first deposited particles serving as nuclei are spherical single crystals, it is impossible with the process of this reference to grow large particles while maintaining the spherical shape and state of

being a single-crystal. This is further supported in paragraph [0056] of this reference where it is stated:

"In the subsequent step (4), when the chloride reaches the outside part of the burning flame, oxidation of the iron chloride first occurs in the presence of oxygen left without being used for combustion and an excess oxygen in the outside part so that clusters each composed of few molecules are formed in the vapor phase. Subsequently, all of the existing chloride reacts on the surface of the clusters using the clusters as nuclei, and grows to fine particles of spinel single crystals..."

The growth of ferrite particles by chemical vapor deposition is described in Chobiryushi Handbook, which translates to "Handbook of Very Fine Particles". Enclosed herewith for the Examiner's benefit are pages 192-211 of this reference. As shown in Figure 1 at page 193 of this reference, particles grow according to a particular path. The primary particles obtained generally have, at most, a main particle size of 0.1 microns. Depending on the conditions, the particles may grow into single crystals having a mean particle size of about 0.5 microns. However, in such a case, they have an angular, polyhedral shape and not a spherical shape, originating from the crystal structure of the material constituting the particles, as shown in Table 6 at page 210 of the handbook. Table 6 shows the shape and mean particle size of ferrite particles grown using a chemical flame process. The chemical flame process is shown as being a process in which a vapor of a metal compound is supplied to a flame, which has been formed by combustion of oxygen and hydrogen or oxygen and carbonylhydride, to form fine particles by a chemical reaction, as referred to in the reference at page 208. Table 6 shows that although particles with a particle size of about 0.05 microns can be produced with a spherical shape, particles having a large mean particle size are nonspherical like ZnFe_2O_4 of 0.12 microns having a hexagonal shape. This table does not show that these hexagonal particles are single crystals or not.

Additionally, item 5 of page 204 of the handbook describes as follows.

"An Ni-ferrite or Co-ferrite fine particles having a mean particle size of 0.5 μm or less can be produced by the reaction of an $\text{FeCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-O}_2$ system or $\text{FeCl}_2\text{-CoCl}_2\text{-O}_2$ system at 700 to 1000°C. The obtained particles are cubic-shaped single crystals."

This handbook further states at page 199 that titanium dioxide fine particles having a particle size of 0.1 microns or less are roundish and page 201 states about zinc oxide particles deposited from zinc oxide vapor by oxidation in a vapor phase as follows.

"As shown in Fig. 3, when the particle size is 0.06 μm or less, they are spherical or granular. However, when the particle size exceeds 0.06 μm , they considerably grow along their c-axis to have a tetrapot-like shape."

The above discussion shows that fine particles of other compounds, such as titanium oxide or zinc oxide develop an angular, polyhedral shape when they grow to have a mean particle size such as 0.1 microns or more, as required by the ferrite particles. Additionally, in order to further establish that the presently claimed ferrite powder is different from the ferrite particles of JP 9-169523, the ratio of the saturation magnetization of the presently claimed powder to the saturation magnetization of the sintered body obtained therefrom was measured and compared with the ratio of 85% shown in Table 5 of JP 9-169523 because the ferrite particles of this reference are characterized by this ratio. In the same manner, the ratio of saturation magnetization of the ferrite powder of each example in the present application was obtained and is as shown below.

Example 1: 98%, Example 2: 97%, Example 3: 97%,
Example 4: 99%.

In contrast with the 85% ratio of saturation magnetization of the ferrite powder of JP 9-169523, the presently claimed powder has a very high ratio of saturation magnetization of about 100% without requiring sintering steps

and this difference shows that the powder of the present invention is completely different from the powder of JP 9-169523. Due to the superior magnetic properties, high dispersability and packability for the claimed powder, it can be used not only as a raw material for ferrite sintered bodies but also as a material for a dust core without requiring sintering. As such, it is respectfully submitted that the presently claimed invention is clearly patentably distinguishable over JP 9-169523.

The Golz-Berner et al reference discloses cosmetic compositions having agglomerated substrates. These cosmetic composition can contain magnetically hard single-grade particles such as disclosed in the Zastrow et al references. However, as pointed out above, the Zastrow et al references do not disclose a spherical ferrite fine powder having a mean particle size of from 0.3 to 30 microns as required by the present claims. Therefore, it is respectfully submitted that the presently claimed invention clearly is patentably distinguishable over this reference.

Acknowledgement is made of the Examiner's provisional rejection of Claims 1-4 under the judicially created doctrine of obviousness-type double patenting over Claims 9-12 of application Serial No. 10/158 570. Applicants will deal with this rejection once the remaining issues in the present application have been resolved.

Reconsideration of the present application is respectfully solicited.

Respectfully submitted,


Terryence F. Chapman

TFC/smd

FLYNN, THIEL, BOUTELL	Dale H. Thiel	Reg. No. 24 323
& TANIS, P.C.	David G. Boutell	Reg. No. 25 072
2026 Rambling Road	Ronald J. Tanis	Reg. No. 22 724
Kalamazoo, MI 49008-1631	Terryence F. Chapman	Reg. No. 32 549
Phone: (269) 381-1156	Mark L. Maki	Reg. No. 36 589
Fax: (269) 381-5465	David S. Goldenberg	Reg. No. 31 257
	Sidney B. Williams, Jr.	Reg. No. 24 949
	Liane L. Churney	Reg. No. 40 694
	Brian R. Tumm	Reg. No. 36 328
	Robert J. Sayfie	Reg. No. 37 714

Encl: Handbook of Very Fine Particles, pages 192-211
Replacement Abstract
Postal Card

136.0703

SINGLE-CRYSTAL FERRITE FINE POWDER

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A ferrite fine powder having a mean particle size of 0.1 to 30 μm and ~~consisting~~made of spherical single-crystal particles. The ferrite fine powder has superior physical properties and excellent magnetic properties desirable for ~~the~~ use as a raw material for a dust core of coils, transformers, etc. The powder is prepared by forming a solution or suspension containing a compound or compounds of at least one of the metals ~~composing~~forming the ferrite into fine droplets, and thermally decomposing the droplets at elevated temperatures.

超微粒子 ハンドブック

■ 監 修

西東京科学大学学長

(社)未踏科学技術協会理事長

齋藤進六

コジ・テクノロジーシステム

超微粒子ハンドブック

定 価 49,000円
(本体：47,573円+税：1,427円)
発 行 1990年9月5日 初版第1刷発行

監 修 齋 藤 進 六
発 行 者 小 野 介 嗣
発 行 所 株式会社フジ・テクノシステム
〒113 東京都文京区本郷3-38-11
TEL 03-815-8271 (代)
印 刷 城北高速印刷協業組合

© 1990 検印省略 ISBN4-938555-17-4 C3558 P49000E
乱丁・落丁本はお取り替えます。無断複写・転載を禁ず。

第1節 超微粒化技術概論

1. 細分化プロセスと形成プロセス

超微粒化技術の分類の仕方はいろいろあるが、基本的には、細分化プロセス (Breaking-down Process) と形成プロセス (Building Process) に二分できる。前者はある大きさの原材料から出発して超微細化する方法であり、後者は基本的粒子の原子から出発してそれらを合体集合させてある大きさの超微粒子にまで成長させる方法である。しかし、細分化プロセスでは現在の最高の技術を駆使しても厳しい限界があり、超微粒子を効率よく生産することは難しい。一方、形成プロセスでは粒形、粒径、粒度分布等をかなりの程度に制御して、効率よく超微粒子を生産できるまでに技術が進歩しており、さらに超超微粒子ともいふべき原子数が数個から数百個の原子集団であるクラスターの形成にも利用できる。

超微粒子製造法を具体的に説明するためには、上記の二分法から派生して次節に示すようなさらに細かい分類に従うのが便利である。

2. 製造法の分類

第一は原材料の最初の状態による分類である。すなわち気相からか、液相からか、固相からかということである。第二は手段による分類である。物理的、化学的と分けると、それぞれがまたいろいろな手法に従って細分化される。第三はエネルギーによる分類がある。超微粒子をつくるためには、それぞれの方法で大きなエネルギーが必要である。そのエネルギーの形態により、機械的、電気的、熱的、化学的等に分類できる。ここで機械的とは例えば粉碎機による超微粒化であり、電気的エネルギーは粉碎機の動力源でもあるが、主として熱的エネルギーに変換して利用され、化学的エネルギーも燃焼炎のように熱エネルギーに変えて利用される。

本ハンドブックでは、以上述べたような分類の仕方をうまく組み合わせて、超微粒化技術の系統的な説明を試みている。すなわち、まず気相法、液相法、固相法に大きく分け、次に気相法を化学的方法と物理的方法に分けた。固相法は細分化手段としての粉碎に限定した。また特殊なケースとして晶析法と分散の項を設けた。以上をまとめたのが表1であるが、詳細は各論に譲る。

表1 超微粒子製造法の分類

気 相 法		液 相 法		固 相 法	晶析法	分散法
化 学 的	物 理 的	化 学 的	物 理 的	(粉 碎)		
電気炉法	抵抗加熱法	共沈殿	凍結乾燥法	ジェット法	固-固 相晶析 法 トボタ キシ ーの 利用	液体中分散
化学炎法	高周波加熱法	加水分解法	噴霧乾燥法	ハンマー法		固体中分散
プラズマ法	プラズマ法	均一沈殿法	噴霧熱分解法	ミル法		
レーザ法	電子ビーム加熱法	還元法	その他	分級		
CVD法	レーザビーム加熱法	重合法		その他		
その他	その他	水熱合成法 アルコキシド法 電解法 その他				

第2節 気相法

【1】 化学的方法

1. 気相化学析出法の特徴¹⁾²⁾

超微粒子の化学的製造法とは、化学反応を利用して物質の基本構成成分であるイオンや原子から核生成と成長の2つの過程を経て粒子をつくる方法である。この方法によれば、集積される原子やイオンの組合せによって多くの化合物粒子の製造ができ、また集積量を制御することによって、原理的には任意の大きさの粒子を作製できる。

気相からの粒子生成は、原理的には液相からの粒子生成と類似で、過飽和蒸気からの均一核生成と成長という過程を経る。図1はそれをモデル的に表わしたものである。気相からの微粒子生成には、化学的方法である気相化学析出法（Chemical Vapor Deposition：CVD法）と物理的方法である気相物理析出法（Physical Vapor Deposition：PVD法）がある。ここで取り上げるのは気相化学析出法で、揮発性金属化合物蒸気の熱分解、あるいは揮発性金属化合物か金属蒸気と他の気体との反応などにより、金属あるいは化合物超微粒子を合成する方法である。

CVD法による粒子の合成は、(1)粒径分布の狭い $1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子が容易に得られる、(2)生成粒子の凝集が少ない、(3)原料金属化合物が揮発性で精製が容易であるため高純度の生成物が得られる、(4)雰囲気制御が容易なので酸化物のほかに、窒化物、炭化物、ホウ化物等の非酸化物の合成が容易である、といった特徴をもつ。

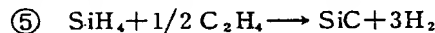
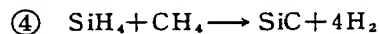
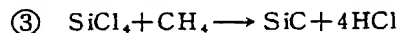
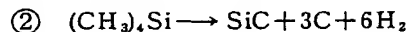
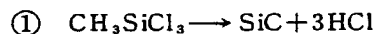
CVD法で用いられる化学反応には、式(1)のような1種類の反応ガスの熱分解と、式(2)のような2種類以上のガス間の反応とがある。



(g：気体，s：固体)

反応の原料物質としては、揮発性の金属化合物（金属塩化物、オキシ塩化物、有機金属化合物など）や金属が用いられる。

例えば、高温構造材料として優れた物性をもつ炭化ケイ素（SiC）の合成反応には下記のものをはじめとして、種々の反応が考えられる。



反応①②は1種類の反応ガスの熱分解の例で、反応③～⑤は2種類以上の反応ガス間の反応の例である。どのような反応を採用するかは、用いる合成技術にもよる。

気相からの粒子の生成の第一段階は均一核生成であるが、この均一核生成には反応系の大きな過飽和度を必要とする。いま、気相化学反応を一般式(3)で表わすと、反応(3)に対する過飽和度（SR）は式(4)で与えられる。

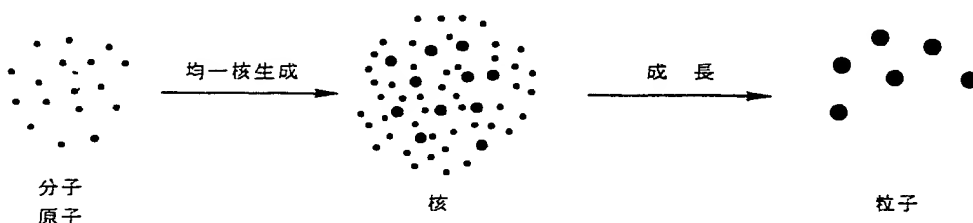


図1 気相からの微粒子生成

表1 気相反応の平衡定数と粉体生成状況^{a)}

反 応 系	生成物	平衡定数 ^(注) (log K_p)		粉体の生成	
		1000°C	1400°C		
酸化物					
SiCl ₄ -O ₂	SiO ₂	10.7	7.0	○	
TiCl ₄ -O ₂	TiO ₂ (A)	4.6	2.5	○	
TiCl ₄ -H ₂ O	TiO ₂ (A)	5.5	5.2	○	
AlCl ₃ -O ₂	Al ₂ O ₃	7.8	4.2	○	
FeCl ₃ -O ₂	Fe ₂ O ₃	2.5	0.3	○	
FeCl ₂ -O ₂	Fe ₂ O ₃	5.0	1.3	○	
ZrCl ₄ -O ₂	ZrO ₂	8.1	4.7	○	
NiCl ₂ -O ₂	NiO	0.2		×	
CoCl ₂ -O ₂	CoO	-0.7		×	
SnCl ₄ -O ₂	SnO ₂	1.0		×	
		1000°C	1500°C	≤1500°C	プラズマ
窒化物および炭化物					
SiCl ₄ -H ₂ -N ₂	Si ₃ N ₄	1.1	1.4	×	
SiCl ₄ -NH ₃	Si ₃ N ₄	6.3	7.5	○	
SiH ₄ -NH ₃	Si ₃ N ₄	15.7	13.5	○	
SiCl ₄ -CH ₄	SiC	1.3	4.7	×	○
CH ₃ SiCl ₃	SiC	4.5	(6.3)	×	○
SiH ₄ -CH ₄	SiC	10.7	10.7	○	
(CH ₃) ₄ Si	SiC	11.1	10.8	○	
TiCl ₄ -H ₂ -N ₂	TiN	0.7	1.2	×	
TiCl ₄ -NH ₃ -H ₂	TiN	4.5	5.8	○	
TiCl ₄ -CH ₄	TiC	0.7	4.1	×	○
TiCl ₄ -CH ₄	TiC	0.8	4.2	○	
TiCl ₄ -C ₂ H ₂ -H ₂	TiC	1.6	3.8	○	
ZrCl ₄ -H ₂ -N ₂	ZrN	-2.7	-1.2	×	
ZrCl ₄ -NH ₃ -H ₂	ZrN	1.2	3.3	○	
ZrCl ₄ -CH ₄	ZrC	-3.3	1.2	×	
NbCl ₅ -NH ₃ -H ₂	NbN	8.9	8.1	○	
NbCl ₅ -H ₂ -N ₂	NbN	4.3	3.7	○	
MoCl ₅ -CH ₄ -H ₂	Mo ₂ C	19.7	18.1	○	
MoO ₃ -CH ₄ -H ₂	Mo ₂ C	11.0	(8.0)	○	
WCl ₆ -CH ₄ -H ₂	WC	22.5	22.0	○	
金 属					
SiH ₄	Si	6.0	5.9	○	
WCl ₆ -H ₂	W	15.5	15.5	○	
MoO ₃ -H ₂	Mo	10.0	5.7	○	
NbCl ₅ -H ₂	Nb	-0.7	1.6	○	

注) 金属源 1 mol 当たり

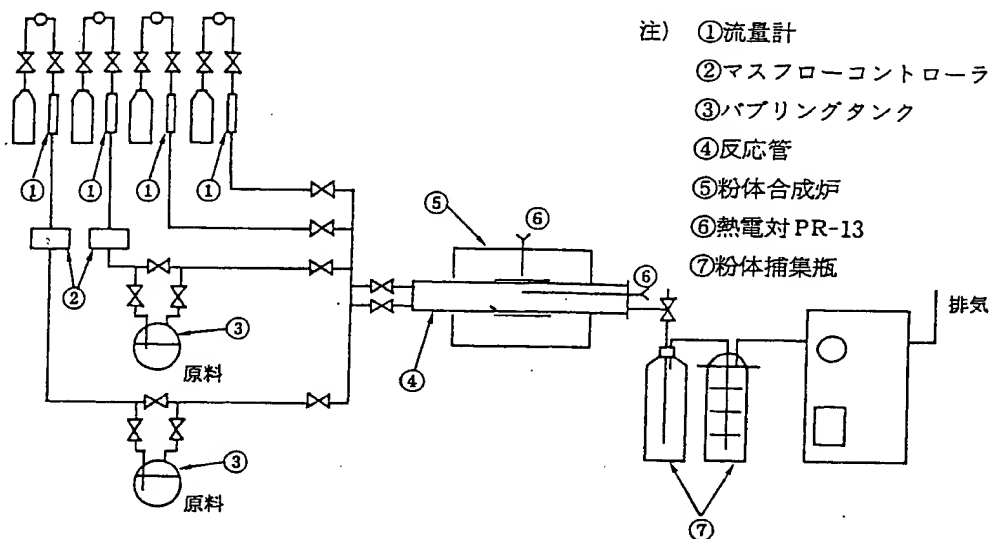
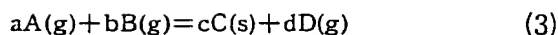


図2 電気炉法：合成装置の概略



$$SR = K \cdot P_A^a \cdot P_B^b / P_C^c \quad (4)$$

ここでKは固体析出の総括反応(3)の平衡定数である。したがって、過飽和度は総括反応の平衡定数に比例するから、粒子の生成には平衡定数の大きい反応系が必要である。しかし、化学反応が含まれるので反応速度の問題があり、平衡定数が大きいことは十分条件ではない。平衡定数は反応系によって異なり、また温度によっても変化する。種々の反応系の平衡定数と粉体の生成状況が加藤によってまとめられている。これを表1に示す。

前に述べたSiC粉体の生成についてみると、1000°Cで大きい平衡定数をもつSiH₄とCH₄の反応あるいは(CH₃)₂Siの熱分解反応では、1500°C以下でSiC粉体が生成する。これに対し、平衡定数の比較的小さいSiCl₄とCH₄の反応あるいはCH₃SiCl₃の熱分解反応では、1500°C以下では粉体は生成しない。したがって、合成技術としては前者は電気炉法が適用できるが、後者では温度の低い電気炉法は適用できず、1500°C以上の高温で反応が可能なプラズマ法などを用いる。

気相化学析出法には化学反応に用いる熱源の違いによって、①電気炉法、②化学炎法、③プラズマ法、④レーザ法、などがある。

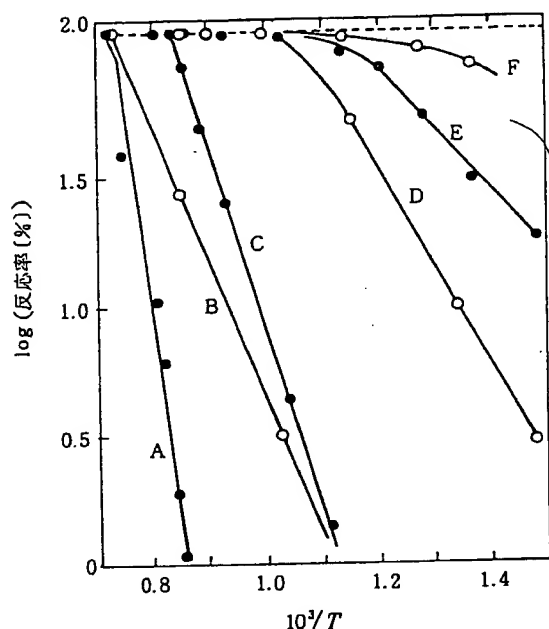
気相化学析出法によって生成する超微粒子の性質は、反応系の物理化学的特性のほかに、これら各方法の反応器の構造、加熱方法および温度勾配、反応ガスの予熱法などの装置因子によっても著しい影響を受ける。

2. 電気炉法

電気炉法では、反応管（石英ガラス、ムライト、あるいはアルミナ製など）を電気炉で加熱し、原料ガスを流通させて反応を行う。簡単な合成装置の例を図2に示す。電気炉法は実用上数百度から千数百度の比較的低温での合成に用いられる。電気炉法では、原料ガスが直接反応管に接触するので、原料ガスと反応管材質との反応性や反応管からの生成物への不純物の混入に注意を要する。また、反応によっては管壁への不均一核生成による析出物が優勢になって、粉体の収率が低下することにも留意しなければならない。

表1にみられるように、種々の酸化物の生成反応やアンモニアガスを用いた窒化物の生成反応、テトラメチルジシランのようなポリシランなどの有機ケイ素化合物の熱分解によるβ-SiCの生成反応などは、1000°C程度で比較的大きな平衡定数を持ち、実際1000°C前後の反応で収率よく粉体を合成できる。電気炉法は他の方法に比べ比較的簡単で安価な装置でできるので、TiO₂、SiO₂、Al₂O₃などのいくつかの酸化物微粉体については工業的に確立されている製造法である。

電気炉法による、金属塩化物の気相酸化によるSiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃等の単純酸化物超微粒子およびそれらの複合酸化物超微粒子の合成、あるいは金属塩化物とアンモニアとの気相反応によるTiN、ZrN、VN、SiN、H₂等の窒化物の合成、金属ハロゲン化物とメタンとの気相反応による



注) A: SiCl_4 , B: AlCl_3 , C: ZrCl_4 ,
D: TiCl_4 , E: AlBr_3 , F: FeCl_3

図3 金属ハロゲン化物の酸素との反応性³⁾

表2 金属ハロゲン化物と酸素の反応の熱力学数値³⁾

Halide	E_a [Kcal/mol]	$\log K_p$ [1000°K]	E_d [Kcal/mol]	E_b [Kcal/mol]
SiCl_4	90	10.6	100	95
AlCl_3	25	10.2	94	101
ZrCl_4	24	8.1	92	118
TiCl_4	17	5.6	82	103
AlBr_3	11	19.8	79	86
FeCl_3	<11	3.3	54	82

注) E_a : MX_n と O_2 との反応の活性化エネルギー

E_d : $\text{MX}_n(\text{g}) \rightarrow \text{MX}_{n-1}(\text{g}) + \text{X}(\text{g})$ の反応の ΔH_{298}° , 金属ハロゲン化物の第1ハロゲン原子の解離エネルギー

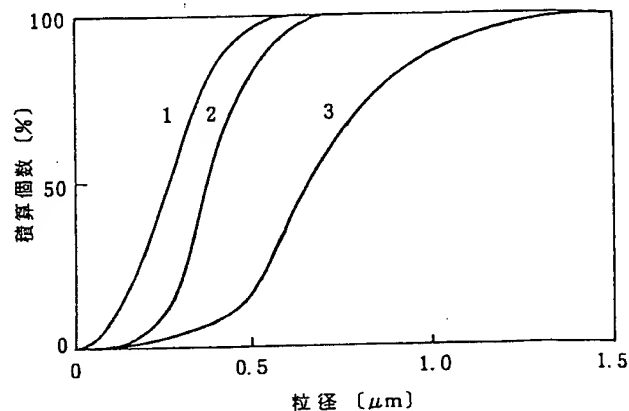
E_b : $(1/n) \text{MX}_n(\text{g}) \rightarrow (1/n) \text{M}(\text{g}) + \text{X}(\text{g})$ の反応の ΔH_{298}° , 金属とハロゲンの結合エネルギー

Mo_2C , WC , SiC などの炭化物超微粒子の合成については, 粒子の生成機構や生成物の組成, 粒径, 結晶型等の制御について多くの研究がなされている。

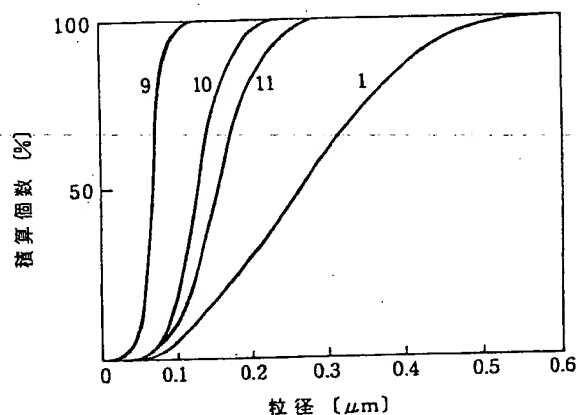
2.1 単純酸化物超微粒子

単純酸化物超微粒子の合成法には, 次の3つの基本的なタイプがある。

(1) 金属塩化物蒸気の酸化または加水分解

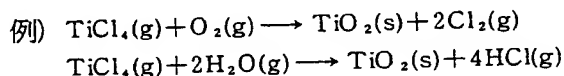


(A) 反応温度の影響
[TiCl_4]=3.8%, [O_2]=48%
温度(°C): 1:1100, 2:960, 3:850

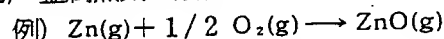


(B) TiCl_4 濃度の影響
反応温度: 1100~1150°C, [O_2]=48% (No.1, 11), 98% (No.9, 10)
[TiCl_4] (%): 1:3.8, 9:1.0, 10:2.1, 11:2.2

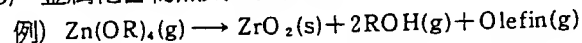
図4 アナターズ型 TiO_2 微粒子の粒径の反応条件による変化³⁾



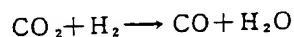
(2) 金属蒸気の酸化



(3) 金属化合物蒸気の熱分解

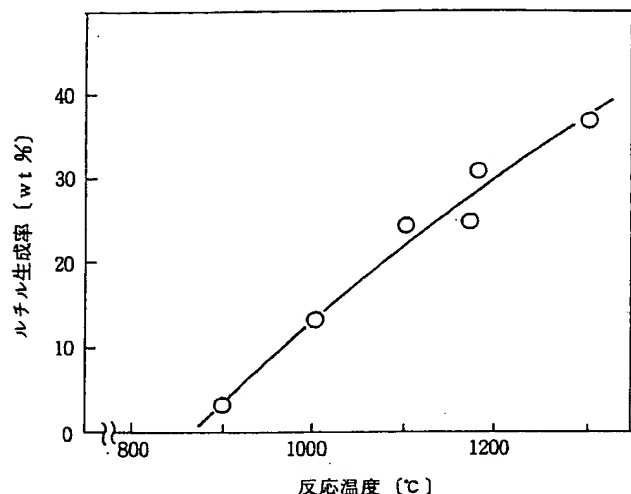
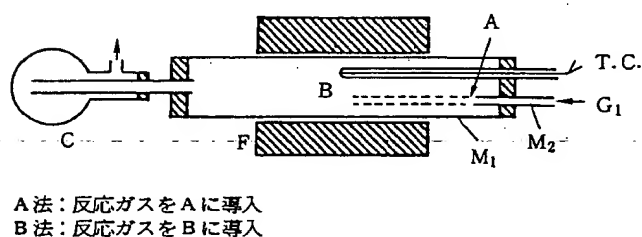
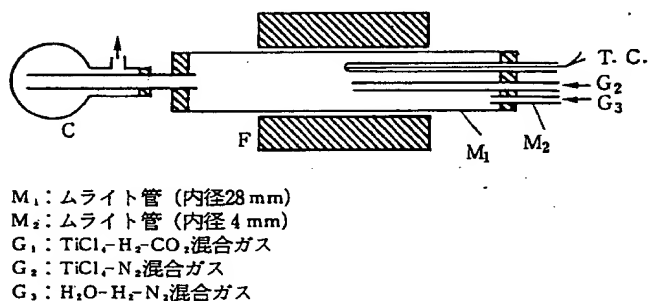


加水分解反応における H_2O の供給には, 直接水を供給する方法と次のような化学反応を利用して間接的に水を供給する方法がある。

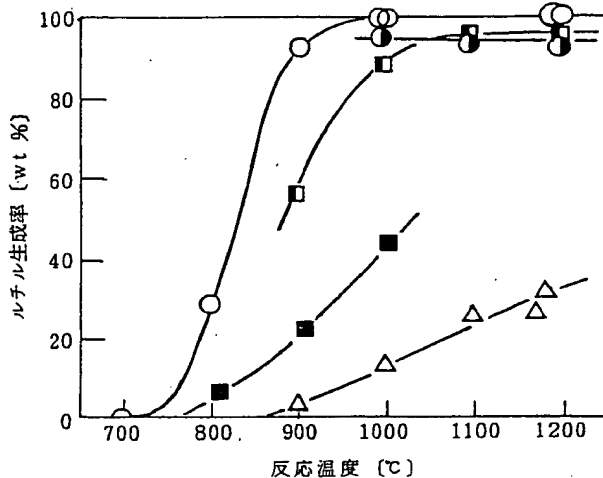


金属塩化物蒸気の加水分解反応は酸素分解反応より速度が大きいため, 生成粒子はより微粒になる。

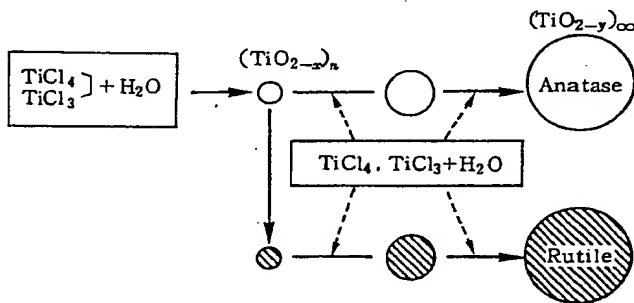
金属ハロゲン化物蒸気と酸素との反応は金属ハロ

図5 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系からのルチル型 TiO_2 の生成率⁴⁾(I) $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系反応(II) $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系反応図6 反応器の構造⁵⁾

ゲン化物の種類によって約300°Cから約800°Cで開始し、反応率は約700°Cから約1100°Cで100%となる。図3に各種金属ハロゲン化物と酸素との反応性を示す。反応性は、 $\text{SiCl}_4 < \text{AlCl}_3 < \text{ZrCl}_4 < \text{TiCl}_4 < \text{AlBr}_3 < \text{FeCl}_3$ の順に増加する³⁾。この反応性の序列は、表2に示す反応の平衡定数や金属とハロゲンの結合エネルギーとは相関がないが、金属ハロゲン化物の第一ハロゲン原子の解離エネルギーの減少の序列と一致する。このことは金属ハロゲン化物と酸素との反応の律速過程には、金属ハロゲン化物からの第一ハ



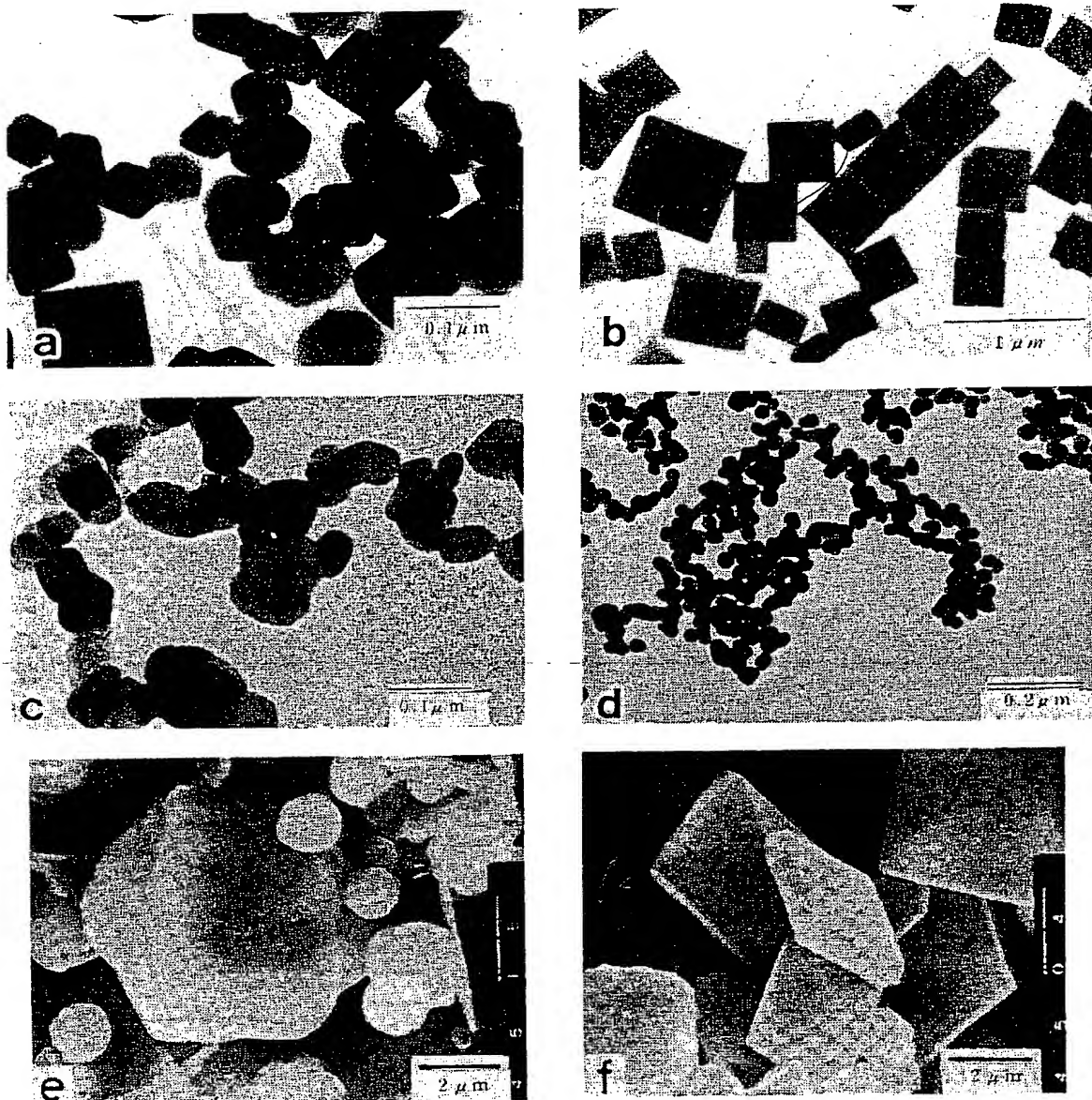
	反応ガス組成(%) (残りは N_2)					全流量・反応法 (ml/min)
	TiCl_4	O_2	H_2O	H_2	CO_2	
■	5.0	—	—	47.5	47.5	105 A
●	4.6	—	—	47.7	47.7	210 A
●	4.6	—	—	47.7	47.7	210 B
■	2.3	—	9.4	—	—	227
○	2.3	—	9.4	44	—	228
△	2.8~3.6	18.3	—	—	—	273

図7 各種反応系におけるルチル型 TiO_2 生成率の反応温度による変化⁵⁾図8 ルチル型 TiO_2 粒子の生成機構⁵⁾

ロゲン原子の解離反応が含まれることを示唆している。この反応性の序列は、後で述べる2種の金属ハロゲン化物の混合蒸気と酸素との反応による複合酸化物粒子の生成に大きな影響を及ぼす。

① TiO_2 超微粒子³⁾⁻⁵⁾

$\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系反応によって TiO_2 超微粒子が生成する。図3に示したように、 TiCl_4 と O_2 の反応は400°C付近から始まり、約700°Cで反応率は100%に達する。 TiO_2 にはアナターズ、ブルッカイト、ルチルの3結晶型があるが、 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系反応で生成する TiO_2 は



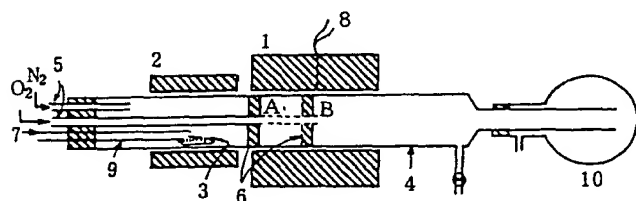
注) a, b, f: $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系
 c: $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系
 d: $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ の熱分解 (出光興産)
 e: $\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ 系

写真1 各種反応系からの TiO_2 超微粒子

主としてアナタース型で、反応条件によって粒径数十nmから数 μm までのアナタース型 TiO_2 単結晶粒子が得られる。粒子の形は(001)面が発達した正方形板状あるいは c 軸方面に縮んだ八面体である。反応条件による粒径分布の変化の例を図4に示す。粒径は反応温度の上昇、酸素濃度の増加、あるいは TiCl_4 濃度の減少によって小さくなる。

反応ガスを反応器の最高温度部に直接導入し、 TiCl_4 と O_2 との反応が 900°C 以上で開始するように

すると、ルチル型の生成が見られる。ルチル型の生成率は図5に示すように反応温度の上昇とともに増大するが、 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系では100%ルチル型の TiO_2 を合成するのは困難である。 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系では TiO_2 核の生成とその成長によって TiO_2 粒子が生成するが、 900°C 以下ではアナタース型の生成が圧倒的に優勢なことから最初にできる TiO_2 クラスターの構造は、低密度の構造をもつアナタース類似であると考えられる。このクラスターがそのまま臨界径を超



注) 1、2:電気炉, 3:ZrCl₄粉体, 4:石英管
(内径30mm)

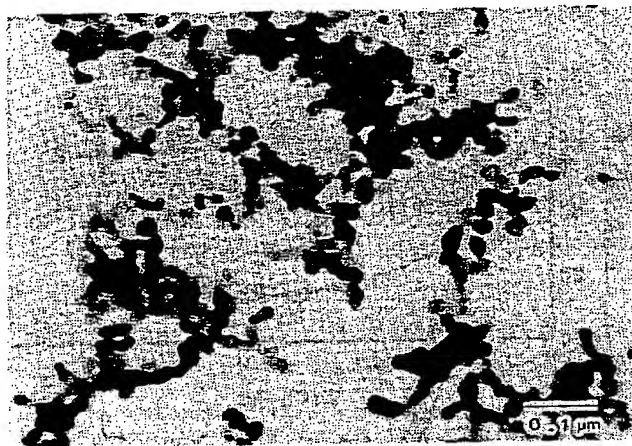
5:ムライト管, 6:耐火物性ストッパ

図9 反応器の構造⁸⁾

えて成長を続けるとアナタース粒子が生成する。一方、臨界径まで成長する間に900°C以上に加熱されると、熱力学的により安定なルチル構造に転移してルチル粒子として成長すると考えられる。この転移速度に影響する重要な因子は温度とクラスターの構造欠陥で、温度が高いほど、構造欠陥が多いほど転移速度は大きいと考えられる。

以上のようなルチル型 TiO_2 の生成機構の考察から、100%ルチル型の TiO_2 超微粒子を合成する目的で $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系および $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系反応が開発された。反応器の構造を図6に、両反応系によるルチル型生成率を $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系および $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系の場合と比較して図7に示す。 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系、A法で総流量105 ml/minの場合、ルチル型生成率は温度の上昇に伴って900~1000°Cの間で著しく増大し、1100°C以上では約95%となる。B法で総流量210 ml/minの場合は、1000°C以上でルチル型が100%となる。また、ルチル型生成率は TiCl_4 濃度の増大とともに増大する。 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系では800°C付近からルチルの生成が認められる。ルチル型生成率は反応温度の上昇とともに増大するが、1000°Cでも50%程度にすぎない。これに対し、 H_2 を添加した $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系では800~900°Cの間でルチル型生成率は急増し、1000°C以上では100%ルチル型となる。4つの反応系のルチル型生成率は、 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系< $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系< $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系、 $\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ 系の順に増大し、反応雰囲気が還元性であるほど高い。このことは、ルチル型の生成が生成酸化チタンの部分的還元と密接に関係していることを示している。 $\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ 系および $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系からのルチル型 TiO_2 粒子の生成機構は図8のように示され、 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系と類似の機構で説明できる。

TiCl₄-CO₂-H₂系からは、反応条件によって粒径0.01~1μmの単結晶超微粒子が生成する。粒子の形は(001)面に平行に発達した六角あるいは四角板状であるが、粒径が0.1μm以下に小さくなると

写真2 $\text{ZrCl}_4\text{-O}_2$ 系からの ZrO_2 超微粒子^{B)}

粒子は丸みを帯びる。一般に生成物の色は900°Cを除き灰色である。その着色の程度は反応温度の上昇とともに薄くなり、1100°C以上ではほぼ白色となる。この着色は酸素欠損によるものである。900°Cの生成物は黒色で、Tiの低級酸化物の薄片状微粒子である。

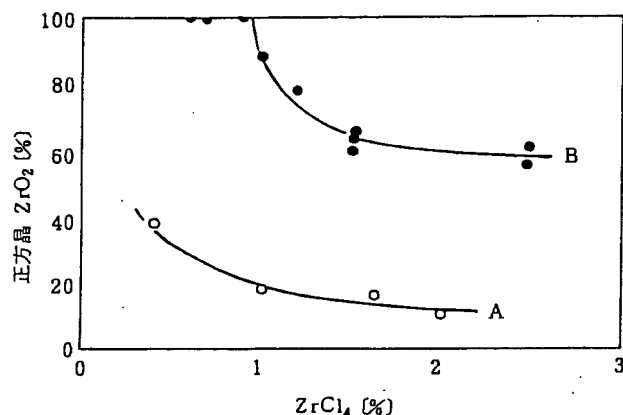
$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系で生成する TiO_2 超微粒子は、アナタース型100%の生成物も含めてすべて淡青色であり、わずかに酸素欠損を含む。粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下で粒子は丸みを帯びている。

以上述べた各種反応によって得られる TiO_2 超微粒子の電子顕微鏡写真を写真 1 に示す。

チタンテトライソプロポキシド (TTIP, $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$) の $250\sim 350^\circ\text{C}$ の熱分解あるいは加水分解反応で、平均粒径 $15\sim 20\text{ nm}$ の TiO_2 超微粒子が合成されている²⁷⁾。生成粒子は球状、非晶質、かつ 6 nm 以下の微細孔をもつ多孔質で $100\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の大きな比表面積をもつ。そして、約 270°C 、数十分加熱処理で多孔質のアナタース粒子となる。この非晶質 TiO_2 超微粒子は、紫外線遮蔽効果が高く、かつ可視光透明性に優れるという特徴をもつ。

② ZrO_2 超微粒子⁸⁾

ZrCl₄-O₂系反応によってZrO₂超微粒子が生成する。ZrCl₄とO₂との反応性は比較的小さく、反応率が100%に達するのは1000°C以上である。ZrO₂には単斜晶、正方晶、立方晶があるが、ZrCl₄-O₂系反応で生成するのは単斜晶と正方晶である。図9に反応器の概略を示す。ZrCl₄は所定の温度で昇華させN₂をキャリアガスとして反応炉に送る。O₂は別に反応炉の入口(約600°C：A法)あるいは中心部(1100°C以上：B法)に導入し、ZrCl₄と混合、反応させ



注) 反応温度: 1100~1250°C, $[O_2]=53\%$,
A: A法, B: B法

図10 $ZrCl_4$ 濃度による立方晶 ZrO_2 生成率の変化*

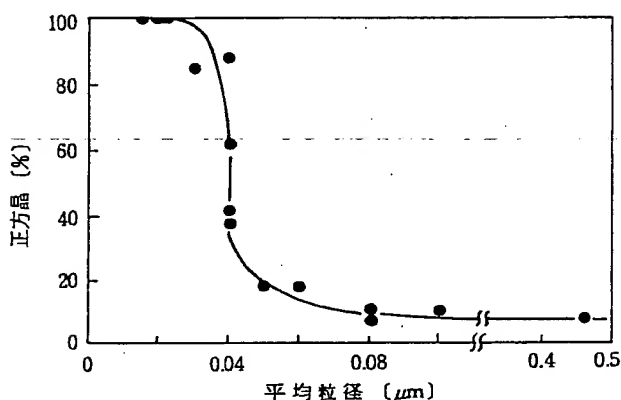


図11 立方晶の割合と平均粒径の関係*

る。生成する ZrO_2 の粒径、粒子の形、あるいは結晶型は反応条件によって変化する。写真2に示すように $ZrCl_4$ 濃度が低いときには、粒径数十nmの球状超微粒子が生成する。この ZrO_2 粒子は立方晶の単結晶である。これに対し、 $ZrCl_4$ 濃度が高くなると粒径数百nmの多角形あるいは正方板状の単斜晶の単結晶粒子が生成する。 ZrO_2 粒子の結晶型は粒径がおおよそ50nm以下のときは立方晶、それより大きくなると単斜晶となる。このように粒径は $ZrCl_4$ 濃度の増大によって顕著に増大する。一方、粒径は反応温度の上昇によってA法、B法ともに減少するが、その影響は $ZrCl_4$ 濃度ほど大きくない。 O_2 濃度の変化による粒径の変化はほとんどみられない。一般にB法はA法に比べより微粒で粒径分布の狭い生成物を与えるが、これは反応の有効温度が高いためと考えられる。

図10に $ZrCl_4$ 濃度による立方晶 ZrO_2 生成率の変化を示す。A法、B法ともに $ZrCl_4$ 濃度の減少とともに



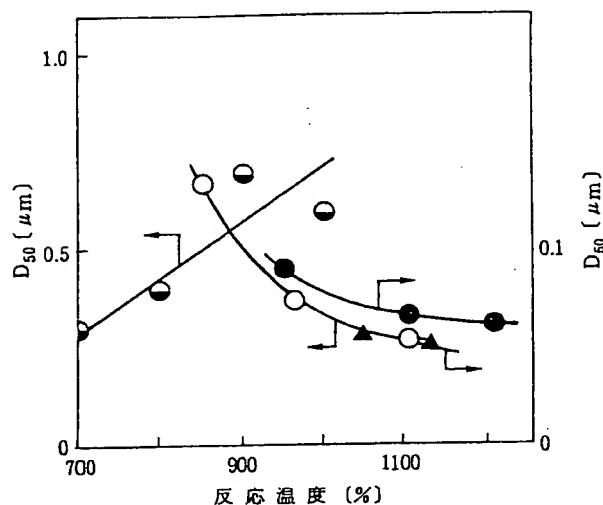
写真3 ZnO 超微粒子

立方晶の生成率は増大する。特に、反応の有効温度の高いB法で立方晶の生成率が高く、 $ZrCl_4$ 濃度が1%以下では100%立方晶の ZrO_2 が生成する。図11は、種々の反応条件で合成した ZrO_2 の立方晶の生成率をその平均粒径に対してプロットしたものである。立方晶の生成率と粒径の間には相関が見られ、平均粒径40nmを境に立方晶の生成率が急激に変化している。このことから、立方晶の生成は粒径が小さくなることによるもので、粒子が単斜晶と立方晶に分かれる臨界径があるものと考えられる。ここで生成する立方晶は準安定相であるが、500°Cまでの加熱によっても単斜晶にほとんど転移しない。1180°C以下の、単斜晶が安定領域での準安定立方晶 ZrO_2 微粒子の生成は種々の Zr 塩の熱分解や Zr の酸化による合成においても見出だされている。準安定相の安定化機構として、表面エネルギーの効果と OH^- のような不純物の効果の2つの説があるが、上記の臨界径の存在は、表面エネルギー説を支持している。

その他に、 ZrO_2 超微粒子は Zr 塩の空気中での熱分解によっても合成できる。

[3] ZnO 超微粒子

Zn 蒸気の気相酸化による ZnO 微粒子の合成は工業的にも行われており、0.3~0.8 μm の粒状粒子あるいは針状粒子が製造されている。 Zn 金属を約700°C以上に加熱して Zn 蒸気とし、850~1100°Cに加熱した反応器に送り、 O_2 と混合、反応させると粒状とテトラポッド状の2種の ZnO 超微粒子が得られる^{9,10)}。この ZnO はウルツ鉱型である。テトラポッド状粒子は4本の針状の脚をもち、この脚は c 軸方向に成長している。この1本の脚の長さを粒径としてとると、テトラポッド状粒子の粒径は反応条件に



注) D_{50} : 累積個数分布曲線の50%径

○: TiO_2 ($\text{TiCl}_4 + \text{O}_2$), ●: Fe_2O_3 ($\text{FeCl}_2 + \text{O}_2$)

▲: ZrO_2 ($\text{ZrCl}_4 + \text{O}_2$), ●: Al_2O_3 ($\text{AlBr}_3 + \text{O}_2$)

図12 金属ハロゲン化物の気相酸素分解で生成する酸化物粒子の大きさと反応条件¹⁴⁾

より大きく変化する。すなわち、反応温度の上昇、あるいはZn濃度の増大により粒径は増大する。酸素濃度に対しては、粒径は高濃度側と低濃度側で異なる依存性を示す。一方、粒状粒子の粒径の変化は非常に小さい。これは写真3に示すように、粒径が $0.06\mu\text{m}$ 程度以下では、粒子は球状あるいは粒状であるが、 $0.06\mu\text{m}$ を越えるとc軸方向への成長が著しく大きくなりテトラポッド状になるためと考えられる。テトラポッド状粒子の形状と構造については第2章第5節に紹介してあるので参照されたい。

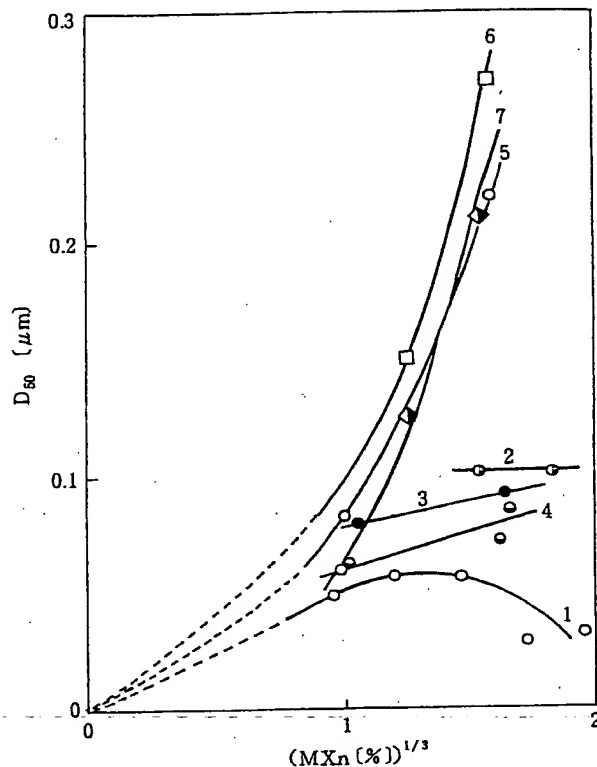
[4] その他の単純酸化物超微粒子

SiO_2 は超微粒子の中でも最も多量に使用されている。工業的には後で述べる酸水素炎を用いる化学炎法で製造されているが、電気炉法では SiCl_4 と O_2 との 1000°C 以上の反応で平均粒径 $0.02\sim 0.03\mu\text{m}$ の非晶質、球状超微粒子が合成できる¹¹⁾。

AlCl_3 あるいは AlBr_3 と O_2 との $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ での反応によって、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以下の γ あるいは δ 型 Al_2O_3 粒子が生成する¹²⁾。

FeCl_2 と O_2 との $700\sim 1000^\circ\text{C}$ での反応によって ε 、 γ 、および α 型 Fe_2O_3 単結晶粒子が、 FeCl_3 と O_2 との $600\sim 900^\circ\text{C}$ の反応で平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の η および α 型の Fe_2O_3 単結晶粒子が生成する¹³⁾。

以上の金属ハロゲン化物と酸素との反応で生成する SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の粒径の反応条件による変化を TiO_2 および ZrO_2 の場合と比較して図12、図13



注) 合成条件: (1) SiCl_4 , $[\text{O}_2] = 9\sim 12\%$, 1200°C

(2) AlCl_3 , $[\text{O}_2] = 67\%$, 1100°C

(3) AlBr_3 , $[\text{O}_2] = 8.2\%$, 1100°C

(4) AlBr_3 , $[\text{O}_2] = 32\%$, 1100°C

(5) AlBr_3 , $[\text{O}_2] = 96\sim 99\%$, 1100°C

(6) TiCl_4 , $[\text{O}_2] = 50\%$, 1100°C

(7) TiCl_4 , $[\text{O}_2] = 96\sim 98\%$, 1100°C

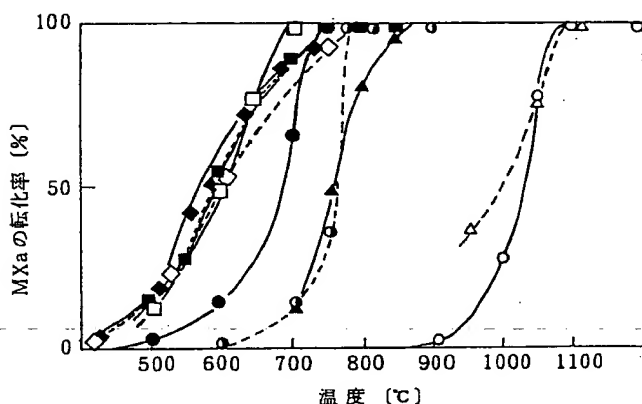
図13 金属ハロゲン化物の気相酸化反応で生成する酸化物粒子の粒径のハロゲン化物濃度による変化¹⁴⁾

に示す¹⁴⁾。金属ハロゲン化物と O_2 との気相反応によって生成する酸化物超微粒子の粒径は、先にも述べたように反応温度、反応ガス濃度などの反応条件によって変化するが、反応条件が粒径に及ぼす影響は反応系によって異なる。 TiO_2 や ZrO_2 、 Al_2O_3 などでは反応温度の上昇とともに粒径が減少する。一方、 $\text{FeCl}_2\text{-O}_2$ 系から生成する Fe_2O_3 粒子の粒径は反応温度の上昇によって増大する。金属化合物ガス濃度に関しては、一般に粒径は金属化合物濃度の増大とともに増大する場合が多い。酸素濃度の効果は反応系によりかなり異なる。反応条件による粒径の変化は、反応条件による核生成速度と成長速度の相対的变化を反映している。

Mg 蒸気と O_2 との 900°C 以上での反応により、粒径 $0.005\sim 0.4\mu\text{m}$ の球状あるいは立方体の MgO 単結晶粒子が生成する。粒径は反応温度によって変化する^{15) 16)}。

2.2 複合酸化物超微粒子

2種の金属ハロゲン化物の混合蒸気と酸素との反応によって、複合酸化物超微粒子が生成する。すなわち、2種の金属ハロゲン化物を AX_n , BX_n とすると AO_a - BO_b 系複合酸化物が合成できるが、各金属ハロゲン化物と O_2 との反応性の差や AO_a と BO_b 間の化合物の有無や相互固溶性などによって、生成する複合酸化物粒子は種々の相組成と構造をもつ。



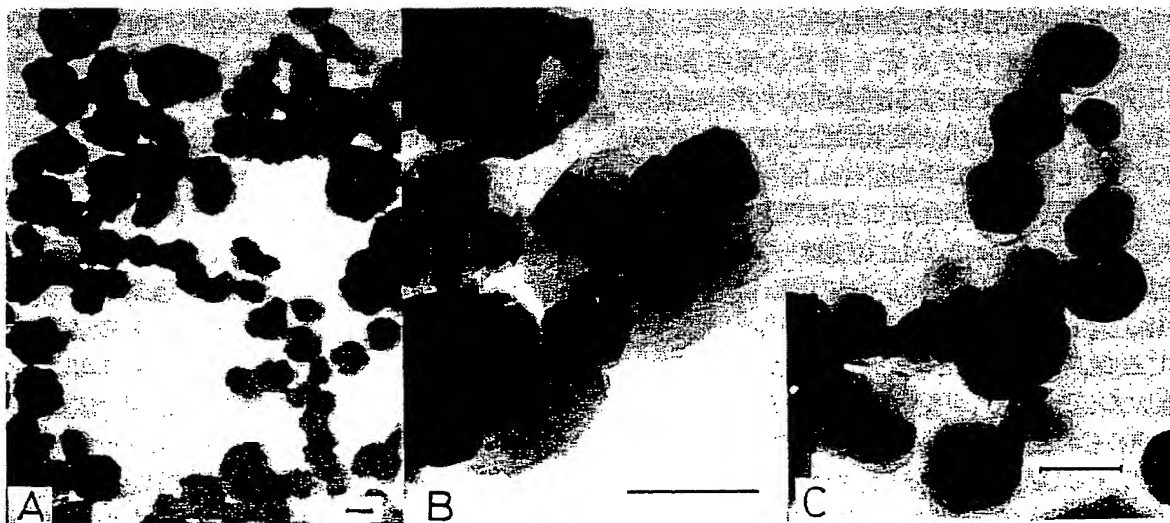
注) 全流量: 250~300 ml/min, バランス N_2 , 反応ガス組成 (vol%): (●) $2.9 TiCl_4 + 41 O_2$; (□) $1.8 FeCl_3 + 48 O_2$; (◇) $1.0 AlBr_3 + 33 O_2$; (○) $1.0 SiCl_4 + 40 O_2$; (△) $0.1 ZrCl_4 + 42 O_2$; (■) $3.4 TiCl_4 + 1.2 FeCl_3 + 48 O_2$; (◆) $0.7 TiCl_4 + 0.8 AlBr_3 + 33 O_2$; (◐) $2.8 TiCl_4 + 0.9 SiCl_4 + 48 O_2$; (▲) $2.9 TiCl_4 + 0.3 ZrCl_4 + 40 O_2$.

図14 金属ハロゲン化物の酸素との反応性¹⁷⁾

各種金属ハロゲン化物と酸素との反応性を図14に示す¹⁷⁾。1種類の金属ハロゲン化物単独の O_2 との反応性は、先にも述べたように $SiCl_4 < AlCl_3 < ZrCl_4 < TiCl_4 < AlBr_3 < FeCl_3$ の順に増大する。しかし、2種の金属ハロゲン化物の混合蒸気と O_2 との反応性には、単独の場合に比べ大きな変化が見られる。すなわち、例えば $TiCl_4$ 単独の場合に比べ、 $TiCl_4$ より反応性の高い $FeCl_3$ あるいは $AlBr_3$ との混合系では、 $TiCl_4$ の反応は単独の場合より促進される。一方、 $TiCl_4$ より反応性の低い $SiCl_4$ あるいは $ZrCl_4$ との混合系では、 $TiCl_4$ の酸素分解反応は単独の場合より抑制される。しかし、逆に $SiCl_4$ あるいは $ZrCl_4$ の酸素分解反応はそれぞれの単独の場合より促進される。このような、混合ガスにおける反応性の変化は複合酸化物粒子の生成機構と密接な関係がある。

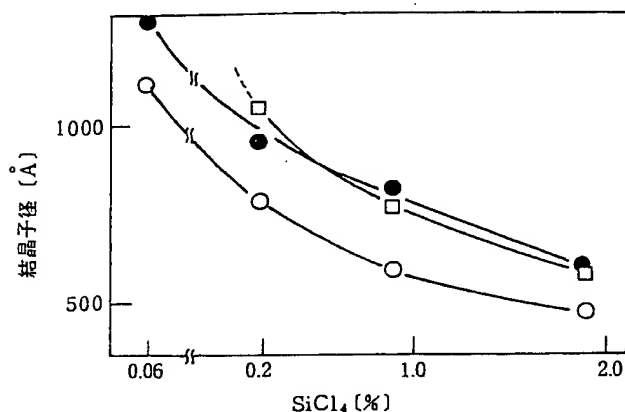
① TiO_2 - SiO_2 系超微粒子

$TiCl_4$ - $SiCl_4$ - O_2 系, 800~1400°Cでの反応により、 TiO_2 - SiO_2 系超微粒子が生成する¹⁸⁾。 TiO_2 - SiO_2 系には化合物は存在しないので、生成相は TiO_2 と SiO_2 の2相となる。写真4に TiO_2 - SiO_2 複合粒子の典型的な形状を示す。合成温度が比較的低く、 SiO_2 量が多い場合は写真4(B)のように、 $0.1\mu m$ 以下の直線的な稜をもつ多数の TiO_2 単結晶が非晶質の SiO_2 相中に分散した構造をもつ。この TiO_2 結晶子の大きさは図15に示すように、 $SiCl_4$ 濃度の増大によって $0.1\mu m$ 程度から $0.05\mu m$ 程度にまで減少する。合成温度が低く、 SiO_2 析出量の多いものほど TiO_2 結晶子は SiO_2 によって緻密に厚く覆われて



注) 合成温度[°C]: A, B: 1200 C: 1400, SiO_2 含有量 (mol%): A, B: 24 C: 7, スケールは $0.1\mu m$

写真4 $TiCl_4$ - $SiCl_4$ - O_2 系からの TiO_2 - SiO_2 系超微粒子¹⁸⁾



注) 合成条件: 1200°C , $[\text{TiCl}_4] = 2.8\%$, $[\text{O}_2] = 48\%$,
 ●: D_{101} , □: D_{200} , ○: D_{004}

図15 TiO_2 - SiO_2 系超微粒子におけるアナタース型 TiO_2 の結晶子径の SiCl_4 濃度による変化¹⁸⁾

いる。一方、合成温度が高くなると写真4 (C) のように、 TiO_2 と SiO_2 が分離してそれぞれが独立の粒子となりやすい。 TiO_2 の結晶型は、反応温度 900°C 以下では100%アナタース型であるが、 1000°C 以上になるとルチル型の生成率が反応温度の上昇とともに増す。また、ルチル型生成率は SiCl_4 低濃度域で極大を示す。しかし、ルチル型の生成率は反応温度 1400°C でも最大25%程度であり、 SiCl_4 を添加した反応系ではルチル型 TiO_2 は生成しにくい。これは粒子の生成過程で、 TiO_2 上に SiO_2 成分が同時析出することにより、 TiO_2 のルチル型への転移が抑制されるためと考えられる。 TiO_2 - SiO_2 系粉体中のアナタース型 TiO_2 は 1000°C 程度の加熱によってもルチル型に転移しにくいという特徴をもつ¹⁹⁾。

[2] TiO_2 - ZrO_2 系超微粒子

TiCl_4 - ZrCl_4 - O_2 系の 900°C 以上での反応により TiO_2 - ZrO_2 系複合酸化物超微粒子が生成する²⁰⁾。 TiCl_4 - ZrCl_4 - O_2 系反応では、次のような3種類の酸化物が生成し得る。

- ① $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$
- ② $\text{ZrCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{ZrO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$
- ③ $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{ZrCl}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZrTiO}_4(\text{s}) + 4\text{Cl}_2(\text{g})$

各反応の1300 Kでの平衡定数、 $\log K_p$ は、①3.6、②5.3である。そして、③については ZrTiO_4 の熱力学データが不明なので数値はわからないが、 ZrTiO_4 は TiO_2 と ZrO_2 から生成するので③は大きな平衡定数をもつ。また、 TiO_2 と ZrO_2 は相互に固溶するの

で、この反応系からは TiO_2 ss, ZrO_2 ss, および ZrTiO_4 ss超微粒子が生成する(ssは固溶体を示す)。粒径は数百Åから $0.5\mu\text{m}$ 程度である。そして、 TiO_2 と ZrO_2 のおもな結晶型は各々ルチルと正方晶である。 TiCl_4 - O_2 系から生成する TiO_2 粒子は2.1[1]で述べたようにアナタース型の単結晶粒子で、正方形の外形をもつ。 TiCl_4 - ZrCl_4 - O_2 系で ZrCl_4 濃度を増していくと、初めの生成相は ZrO_2 の固溶した TiO_2 のみで正方形の外形をもつ粒子であるが、その粒径は純粋な TiO_2 に比べ著しく小さくなる。 ZrCl_4 濃度の増大とともに ZrO_2 の固溶量が増大するため、ルチル型の生成率とその格子定数は増大する。次いで、 TiO_2 のほかに ZrTiO_4 が生成するようになり、その生成量は $\text{ZrCl}_4/\text{TiCl}_4$ 比が1に近く、また反応温度が高いほど高くなる。 ZrCl_4 濃度の高い領域では TiO_2 の固溶した ZrO_2 相のみが生成する。

[3] TiO_2 - Al_2O_3 系超微粒子

TiCl_4 - AlBr_3 - O_2 系の $800\sim 1400^{\circ}\text{C}$ での反応により TiO_2 - Al_2O_3 系超微粒子が生成する²¹⁾。生成相はアナタースおよびルチル型 TiO_2 、非晶質の Al_2O_3 、および TiO_2 - Al_2O_3 間の化合物である β - Al_2TiO_5 である。 β - Al_2TiO_5 は準安定相として生成する。 TiO_2 - Al_2O_3 系粉体の平均粒径は $0.03\sim 0.6\mu\text{m}$ であるが、X線回折から求めた TiO_2 (ルチル)の結晶子径は Al_2O_3 の含有量によらず約 $0.03\mu\text{m}$ でかなり小さい。このことや粒子の電子線回折から、粒子は TiO_2 結晶子と非晶質の Al_2O_3 から成る多結晶体であると考えられる。 TiO_2 の結晶型は反応温度が 1075°C 以上、 Al_2O_3 10~30 mol%以上の組成ではほとんどルチル型となる。ルチル型 TiO_2 の格子定数の変化から、ルチル型 TiO_2 へ Al_2O_3 が固溶していると考えられる。 β - Al_2TiO_5 は 1000°C 以上、 Al_2O_3 約20 mol%以上の組成で生成するが、平衡状態では $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ の間で α - Al_2O_3 と TiO_2 (ルチル)に分解すべきものなので、これを単相で得ることは困難である。高温で反応ガスを混合し反応させると、写真5に示すような粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下で粒径分布が狭く、分散性のよい球状粒子が得られる。

[4] Fe_2O_3 - TiO_2 系超微粒子

TiCl_4 - FeCl_3 (あるいは FeCl_2)- O_2 系の $800\sim 1050^{\circ}\text{C}$ での反応により TiO_2 - Fe_2O_3 系超微粒子が生成する²²⁾。生成相はアナタース型 TiO_2 、 Fe_2TiO_5 、および α - Fe_2O_3 で、反応ガスの Fe/Ti 比の増大とともに



写真5 $\text{TiCl}_4\text{-AlBr}_3\text{-O}_2$ 系からの $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系超微粒子²¹⁾

に主生成相は、 TiO_2 から Fe_2TiO_5 、そして $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へと変化する。 Fe_2TiO_5 相の生成率は Fe/Ti 比が1.2~1.6のとき、あるいは反応温度900~1000°Cで最大となる。反応温度800~1000°C、 Fe/Ti 比が約0.8以上では、平均粒径が0.04~0.07 μm の超微粒子が得られる。粒径は反応温度の上昇、あるいは金属塩化物濃度の減少によって減少する。粒子は一般に Fe_2TiO_5 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、あるいは TiO_2 の単結晶である。多相が混在した多結晶粒子は少ない。 Fe_2O_3 相には FeTiO_3 が、 Fe_2TiO_5 相には FeTi_2O_7 が固溶している。 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系粉体の色は、 Fe/Ti 比の増大とともに淡黄色~黄褐色~褐色~赤褐色へと連続的に変化する。

⑤ フェライト超微粒子

$\text{FeCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-O}_2$ 系あるいは $\text{FeCl}_2\text{-CoCl}_2\text{-O}_2$ 系の700~1000°Cでの反応により平均粒径0.5 μm 以下のNi-フェライトあるいはCo-フェライトの超微粒子が生成する²²⁾。この粒子は立方体状の単結晶である。

2.3 窒化物超微粒子

金属塩化物とアンモニア(NH_3)からの窒化物生成反応は、表1にみられるように大きな平衡定数を持ち、比較的低温で Si_3N_4 、 TiN 、 AlN 、 ZrN 、 VN 、 BN などの窒化物超微粒子が合成できる。

① Si_3N_4 超微粒子

電気炉法による Si_3N_4 超微粒子の合成には次の2

種の反応を用いる方法がある。

- ① $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$
- ② $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$

SiCl_4 と NH_3 の反応については、加藤らによって合成条件や粒子の生成過程が種々検討されている²³⁾。それによれば、1000~1500°Cでの反応によって、1050°Cでは $\text{Si}(\text{NH})_2$ 、1210~1400°Cでは $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ ~ $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ 、1500°Cでは $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ のような組成をもつ非晶質中間体が生成する。中間体の化学組成は $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ 比によっても変化する。これを N_2 あるいは NH_3 中、1400°C以上で加熱すると結晶質の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 微粒子が得られる。生成する Si_3N_4 粒子の粒径、粒子の形態、結晶型(α あるいは β)は、中間体の結晶化時の熱処理温度と雰囲気によって変化する。粒子の形は約1430°Cを境に変化し、低温側では等軸状に、高温側では針状になる。この方法によって、平均粒径0.1 μm 以下の Si_3N_4 超微粒子が得られている。

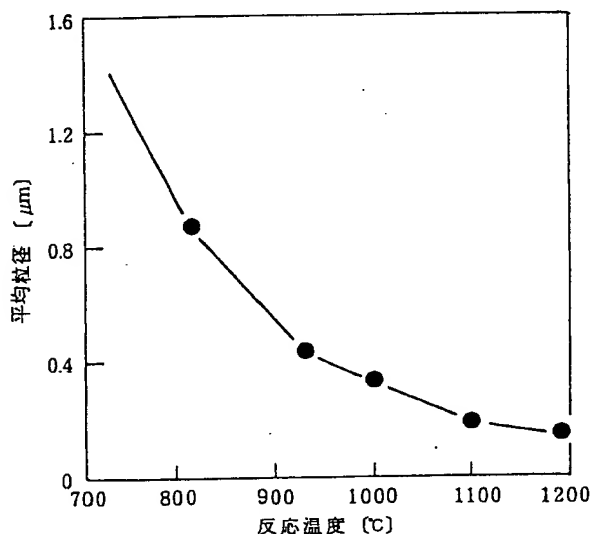
一方、 SiH_4 を用いる反応は、 SiCl_4 の場合よりも熱力学的に有利であり、1000°C以下の温度でSiとNのほかにHを含む非晶質の中間体が生成し、その熱処理によって高純度 Si_3N_4 超微粒子が得られる²⁴⁾。すなわち、 SiH_4 と NH_3 の500~900°Cでの反応により、 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 > 10$ のとき遊離Siを含まない、粒径0.2 μm 以下の非晶質 Si_3N_4 が得られる。これを1480°Cで熱処理することにより、結晶質の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 超微粒子が得られる。この Si_3N_4 には数%の水素と約2 wt%の酸素が含まれる。

なお、 SiH_4 は常温で気体のためガス流量を制御しやすい。しかし、 SiH_4 は有毒で、爆発性もあるため取扱いには注意を要する。

ヘキサメチルシクロトリシラザン(HMCT、 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_3$)、あるいはヘキサメチルジシラン(HMDS、 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NH}$)と NH_3 の混合ガスの1000°Cでの熱分解反応により、非晶質 Si_3N_4 微粒子が生成する²⁵⁾。粒径0.2 μm 以下の球状粒子である。この Si_3N_4 は、IR吸収スペクトルによればSi-H結合による吸収ピークが認められ、水素を含んでいる。この非晶質粉体を1500°C、4~6時間、Ar中で熱処理すると、 α 型が95%以上の結晶質の Si_3N_4 となる。熱処理後は平均粒径0.6 μm の等軸状粒子となる。

② TiN超微粒子

TiCl_4 と NH_3 の700~1500°Cでの反応によって窒素過剰の非化学量論組成をもつTiN超微粒子が生成



注) NH_3 : 180 ml/min, N_2 : 150 ml/min

図16 AlN超微粒子の粒径の反応温度による変化²⁸⁾

する²⁸⁾。この反応では TiCl_4 と NH_3 の混合温度によって、粒子の生成過程が異なるとされている。すなわち、混合温度が 250°C 以下の場合には、まず TiCl_4 と NH_3 の付加物粒子が生成し、これが 500°C 以上の高温で TiN に熱分解する。この TiN の粒径分布は $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ と広く、多孔性の多結晶球状粒子である。一方、混合温度が 700°C 以上の場合には、 TiN 核の生成とその成長によって TiN 粒子が生成する。この TiN は平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の単結晶粒子である。そして、粒径は、反応温度の上昇によって減少する。

[3] AlN超微粒子

AlCl_3 と NH_3 の $720 \sim 1190^\circ\text{C}$ での反応により、AlN超微粒子が合成されている²⁹⁾。この反応により生成する粒子はほぼ球状で、反応温度の上昇とともに平均粒径は図16に示すように $1.45 \mu\text{m}$ から $0.16 \mu\text{m}$ に減少し、粒度分布も狭くなる。本法で得られたAlNは、不純物として4.6%のClと8.4%のかなり多量の酸素を含む。

トリイソブチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{i-Bu})_3\text{NH}_2$) と HN_3 との $600 \sim 1400^\circ\text{C}$ での反応によるAlN超微粒子の合成が試みられている²⁹⁾。本反応による生成物は、反応温度が 1300°C 以下ではほとんど非晶質である。これを H_2 - NH_3 混合ガス中、 1400°C 、2時間熱処理すると結晶化する。粒子は球状で、平均粒径は反応温度の上昇とともに、 600°C では $0.03 \mu\text{m}$ であったものが 1400°C では $0.01 \mu\text{m}$ に減少する。また、このAlNは不純物として1.2%の炭素と18.8%の多量の酸素を含む。

[4] 窒化鉄超微粒子

FeCl_2 - NH_3 系、 $780 \sim 980^\circ\text{C}$ の気相反応による窒化鉄超微粒子の合成が試みられている³⁰⁾。 FeCl_2 を 800°C で加熱蒸発させ、窒素ガスで運んで反応部へ供給し、所定の反応温度で NH_3 と混合、反応させる。反応温度 780 、 880°C では ϵ - Fe_3N と α - Fe が、反応温度 980°C では γ '- Fe_4N 、 γ - Fe 、 α - Fe が生成する。 780°C および 880°C の生成物は、粒径 $0.7 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の六角板状粒子と粒径 $0.3 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の粒状粒子からなり、六角板状粒子が ϵ - Fe_3N 、粒状粒子が α - Fe と推定されている。 980°C では粒径 $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の六角板状粒子と粒径 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の粒状粒子が生成し、前者が γ '- Fe_4N あるいは γ - Fe 、後者が α - Fe と推定されている。

[5] その他の窒化物超微粒子

ZrCl_4 - NH_3 - H_2 - N_2 系の $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$ での反応により、非化学量論組成の ZrN_x と反応中間化合物の混在した微粉体が生成する³¹⁾。 ZrN の粒径は $0.05 \mu\text{m}$ 以下である。中間生成物は NH_3 - H_2 混合ガス気流中 750°C 以上の加熱で ZrN へ分解する。本反応では純粋な ZrN 微粉体は得られない。

VCl_3 - NH_3 - H_2 - N_2 系の $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ での反応による窒化バナジウム超微粒子の合成も試みられている³²⁾。

BCl_3 - NH_3 - H_2 系の 1400°C での反応により、低結晶性のBN超微粒子が生成する。粒子は粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下でほぼ球状である。これを N_2 中 1550°C で熱処理すると h-BN へ結晶化する³³⁾。

2.4 炭化物超微粒子

電気炉法による炭化物超微粒子の合成には有機金属化合物の熱分解反応を用いたものが多い。

金属塩化物の蒸気と炭化水素ガスとの反応による炭化物生成の平衡定数は、表1にみられるように MoCl_5 や WCl_6 以外は一般に小さく、また反応速度も小さい。したがって、電気炉法では金属塩化物を用いる炭化物微粒子の合成は困難であり、プラズマを利用したものの多い。一方、 SiH_4 と炭化水素の反応は可能で、 SiC が合成されている。

[1] SiC超微粒子

SiC には α 型と β 型があるが、気相化学反応で生成する SiC は β 型である。

各種の有機ケイ素化合物蒸気の 1500°C 以下での熱

分解反応により、SiC超微粒子が生成する。ここでは、有機ケイ素化合物としてテトラメチルシランとテトラメチルジシランを用いた例を示す。

テトラメチルシラン (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) の水素中、 $900\sim 1400^\circ\text{C}$ での熱分解により粒径 $0.02\sim 0.12\mu\text{m}$ の β -SiC超微粒子が生成する^{30,35)}。この粒子は球状、多結晶体である。粒径は、温度の上昇あるいはTMS濃度の減少によって減少する。反応温度が上

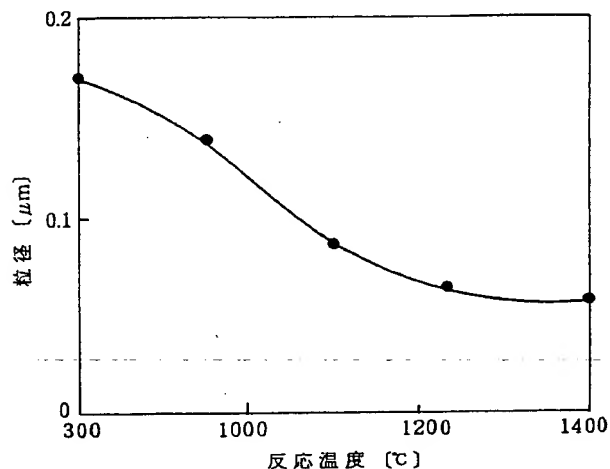


図17 TMDSの熱分解によって生成する β -SiC超微粒子の粒径の反応温度による変化³⁰⁾

昇、あるいはTMS濃度が増加すると、遊離炭素が析出してC/Si比が増加する。

テトラメチルジシラン (TMDS, $\text{H}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]\text{H}$) の水素中 $700\sim 1400^\circ\text{C}$ の熱分解による β -SiC超微粒子の生成については、遠藤らの詳細な研究がある³⁰⁾。生成SiCの粒径は $0.005\sim 0.2\mu\text{m}$ で、図17に示すように反応温度の上昇、あるいはTMDS濃度の減少によって減少する。この粒子は $10\sim 30\text{\AA}$ の結晶子からなる多結晶体であり、結晶子径は $800\sim 1000^\circ\text{C}$ では約 10\AA 、 1200°C では 20\AA 、 1350°C では 30\AA と反応温度の上昇とともに急増する。しかし、TMDS濃度による変化はない。粒子の形は粒径が小さくなると、球状から不規則な粒状へと変化する。粉体の色はTMDSの濃度、あるいは熱分解温度等により、黒、褐色、黄色、灰色に変化する。

図18は熱分解温度が $700\sim 1400^\circ\text{C}$ で生成したSiCのIRスペクトルである。 700°C ではSi-H、Si-CH₃の吸収ピークが強いが、 875°C ではSi-CH₃の吸収ピークは痕跡程度となり、 1100°C では完全に消滅する。Si-Hの吸収ピークも 1100°C では痕跡程度となり、 1400°C では完全に消滅する。以上のことから、 700°C で生成するSiCはSi-H、Si-CH₃等の結合を多く含む有機ポリマー的粉体と考えられている。温度の上昇とともに結晶性のよいSiC粒子になる。SiCの

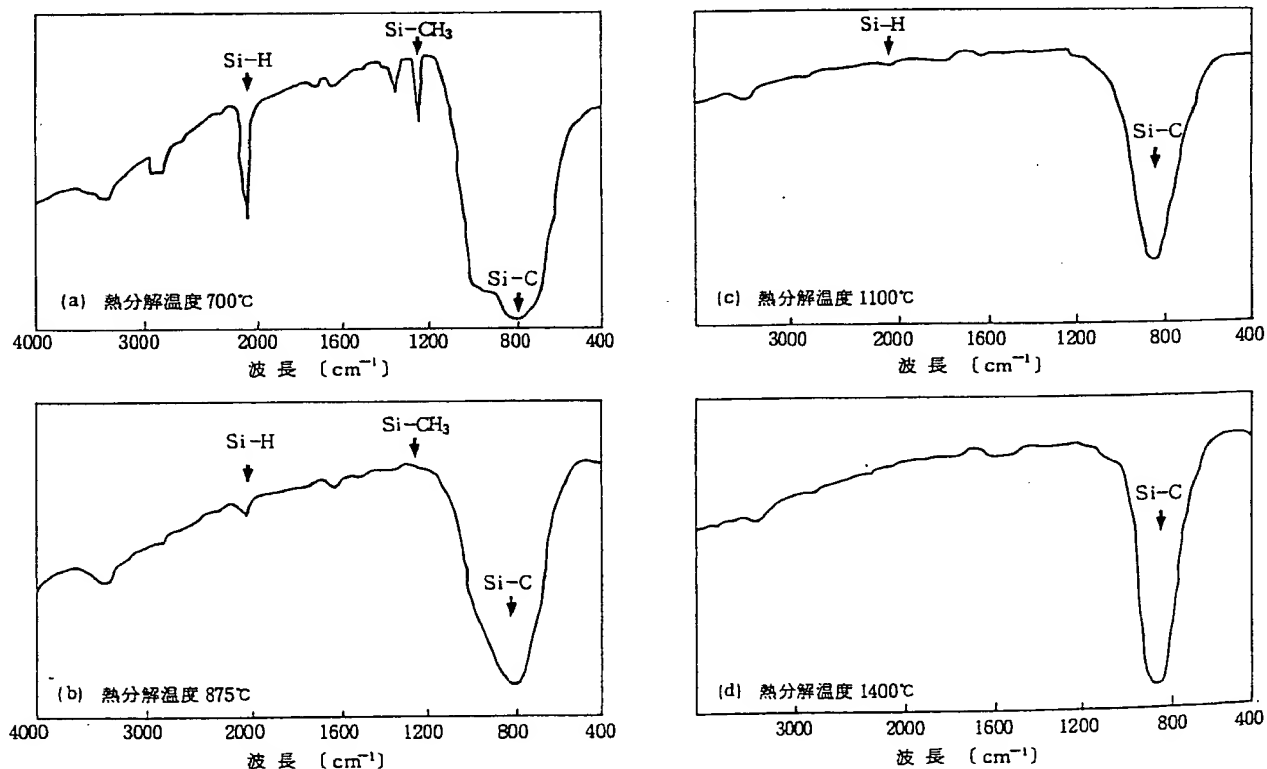
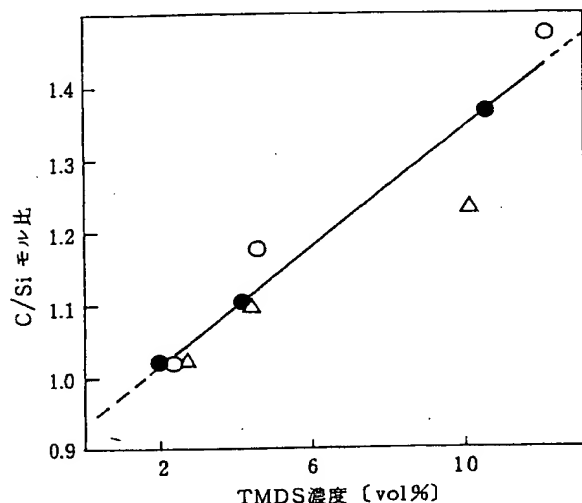


図18 TMDSの熱分解で得られたSiCのIRスペクトル³⁰⁾



注) 熱分解温度: 1400°C
H₂流量 (L/h): ○: 100, ●: 200, △: 300

図19 生成物のC/Siモル比に及ぼすTMDS濃度の影響³⁰⁾

C/Siモル比は図19に示すように温度、TMDS濃度、ガス線速度によって0.9~1.5まで変化する。

有機ケイ素化合物の熱分解によるSiC粒子の生成は、分子のラジカル分解とそれらの重縮合による有機ケイ素の重合体粒子の生成、そして脱水素、脱メタンの過程を経ると考えられている。

SiH₄-CH₄-H₂系あるいはSiH₄-C₂H₂-H₂系気相反応でβ-SiC超微粒子が生成する。SiH₄-CH₄-H₂系反応では³¹⁾、1350°Cまではβ-SiCの他に遊離Siが副生し、純粋なSiCは得られない。1400°Cでは、過剰の炭素を含むが、ほぼ100%のSiC超微粒子が生成する。粒子の平均粒径は、反応温度の上昇によって200 Åから750 Åまで増大する。また、SiH₄濃度の増加によっても粒径は増大する。本反応によって生成するSiCは中空状粒子である。これは粒子の生成過程で、まず700~1000°Cの温度域でSiH₄の熱分解によりSi粒子が生成し(SiH₄(g) → Si(s) + 2H₂(g))、次いで1000°C以上の温度域でCH₄の熱分解によって生じた炭化水素ラジカルがSi粒子表面で反応してSiCを生成するためである(CH₄(g) → CH_x(g), Si(s) + CH_x(g) → SiC(s))。

一方、SiH₄とCH₄の反応を1200°C以上の高温で開始させると、中空状ではなく、稠密なSiC超微粒子が得られる。これは、高温領域ではSiH₄とCH₄がほぼ同時に熱分解を開始し、シランラジカルとメチルラジカルの気相反応によるSiC核の生成とその成長によってSiC粒子が生成するためと考えられている。この過程を経て粒子が生成する場合は、反応温

度1400~1600°Cでは反応温度の上昇とともに粒径は減少する。

SiH₄-C₂H₂-H₂系での1200°Cでの反応によって、稠密なβ-SiC超微粒子が生成する³²⁾。平均粒径は100~400 Å程度である。この場合、CH₄よりも低温で熱分解するC₂H₂を用いるために、SiH₄との熱分解温度の差が小さくなり、SiCの核生成と成長によって粒子が生成すると考えられる。

以上の各反応において、反応ガスにB₂H₆ガスを添加すると、ホウ素(B)をドーピングしたβ-SiCが合成できる。

② その他の炭化物超微粒子

WCl₆-CH₄-H₂系、MoCl₅-CH₄-H₂系、MoO₃-CH₄-H₂系からのWC、W₂C、あるいはMo₂Cの生成反応は大きな平衡定数を持ち、電気炉法による比較的低温での合成が可能である。

WCl₆-CH₄-H₂系、1000~1400°Cでの気相反応により、W、W₂C、WCの混合粉体が生成する³³⁾。生成相は反応温度によって変化し、反応温度が低いときはWおよびW₂Cが生成するが、1400°Cではほぼ純粋なWCが得られる。WC粒子の平均粒径は0.02~0.3 μm、形は球状である。

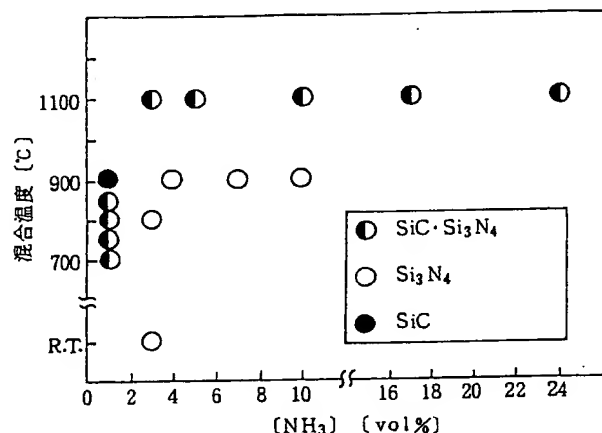
MoCl₅(MoO₃)-CH₄-H₂系の1000~1400°Cでの気相反応で、粒径0.02~0.4 μmの球状Mo₂C超微粒子が生成する³⁴⁾。

その他、TiH₄-CH₄-H₂系の1200~1300°Cでの気相反応により、収率は低い、0.01~0.2 μmのTiC超微粒子が生成する³⁵⁾。また、TiCl₄-CH₄-H₂系の1500~1600°Cでの反応でも、収率は低い、平均粒径0.1~0.2 μm程度の立方体状のTiC超微粒子が生成する。これらの反応では合成条件による粒径の変化は小さい。

2.5 複合非酸化物超微粒子

2種類以上の非酸化物の複合体は、高温強度や耐熱衝撃性に優れた高温構造材料として期待されている。複合非酸化物超微粒子の合成は、2.3と2.4で述べた個別の炭化物あるいは窒化物の合成法の組合せか、含窒素有機金属化合物の熱分解反応による。

Si(CH₃)₂-NH₃-H₂系、1200°Cでの気相反応によりSiC-Si₃N₄系複合超微粒子が合成できる³⁶⁾。生成物は非晶質で粒径0.01~0.1 μmの球状粒子であり、粒径は合成条件により変化する。この非晶質粒子



注) 合成条件: 1200°C, [Si(CH₃)₂]=1 vol%, 全ガス流量 1 l/min

熱処理条件: 1550°C, 1~4 h, in Ar-N₂

図20 熱処理後の結晶相の合成条件による変化⁴⁰⁾

は、Ar-N₂気流中、1550°Cで熱処理することによりβ-SiCおよびα-Si₃N₄ (一部β型も含む) に結晶化する。熱処理後の結晶相は図20に示すように、TMSとNH₃の混合温度が1100°CのときはSiCとSi₃N₄相の複合体であるが、混合温度が700~900°Cのときは、合成時のNH₃濃度によってSiC相、SiCとSi₃N₄相の複合体、あるいはSi₃N₄単一相と変化する。SiC-Si₃N₄系複合粒子の粒径は0.15~0.2 μm程度である。複合粒子の構造は合成条件により異なり、Si₃N₄相をSiC相が被覆した構造あるいはSiC相をSi₃N₄相が被覆した構造と推定されている。

含窒素有機ケイ素化合物であるヘキサメチルジシラザン {(Me₂Si)₂NH, Me=CH₃} の熱分解により、非晶質のSi-N-C系複合超微粒子が生成する。これをAr雰囲気中、約1500°Cで熱処理するとα-Si₃N₄およびβ-SiCに結晶化する。β-SiC粒子は棒状および角状で、粒径は20~100 nmである。α-Si₃N₄は針状および六角状で粒径はβ-SiCより大きい⁴⁰⁾。

SiCl₄-BCl₃-NH₃-H₂系、1400°Cでの気相反応により非晶質のSi₃N₄-BN系複合微粒子が生成する。粒子は球状で、粒径は0.06~0.1 μmである。この生成物を窒素中、1550°Cで熱処理しても結晶化は認められない⁴⁰⁾。

その他、TiCl₄-SiH₄-CH₄-H₂系気相反応によるTiC-SiC系複合超微粒子の合成なども試みられている。

2.6 金属超微粒子

電気炉法による金属超微粒子の合成には、金属カ

ルボニル塩の気相熱分解によるものと、金属塩化物蒸気の気相水素還元によるものがある。前者では、鉄、ニッケルのカルボニル塩の熱分解で、粒径0.05~10 μmの高純度球状超微粒子が得られている。この方法によるFeやNiの超微粒子の合成は工業的規模で行われ、粉末冶金や電池工業の分野で使用されている。後者では、次のような金属塩化物の水素還元反応により、W, Nb, Fe, Co, NiあるいはFe-Co合金やNi-Co合金、Nb₃Snの各超微粒子が合成されている。

- ① NiCl₂(g)+H₂(g)=Ni(s)+2HCl(g)
- ② CoCl₂(g)+H₂(g)=Co(s)+2HCl(g)
- ③ FeCl₂(g)+H₂(g)=Fe(s)+2HCl(g)
- ④ WCl₆(g)+3H₂(g)=W(s)+6HCl(g)
- ⑤ 3NbCl₄(g)+SnCl₄(g)+16/2 H₂(g)
=Nb₃Sn(s)+16HCl(g)

①では、反応温度950°Cで平均粒径750 Åで、粒径分布の狭い球状Ni超微粒子が得られる。②では、950°Cでの反応でNiの場合と同程度の粒径の球状Co超微粒子が得られる。③では、反応温度950°Cで平均粒径約1400 ÅのFe超微粒子が得られる。粒径は、反応温度の上昇あるいは塩化物濃度の減少によって小さくなる。また、以上の各金属粒子は1~8%の塩素を含む。②と③の混合系であるFeCl₂-CoCl₂-H₂系反応によれば、1050°Cで粒径0.5 μm以下のFe-Co系合金の超微粒子が生成する。以上述べた反応系による金属粒子の生成は、きわめて速い反応による単位粒子の生成と、その粒子同士の衝突合体による成長からなると考えられている⁴⁰⁾。

⑤に示したNbCl₄-SnCl₄-H₂系の1400°Cでの反応によれば、[NbCl₄]/[SnCl₄]=1.12のとき、粒径0.03~0.1 μmのNb₃Snの球状超微粒子が生成することが報告されている⁴⁰⁾。このNb₃Snには水素が固溶している。

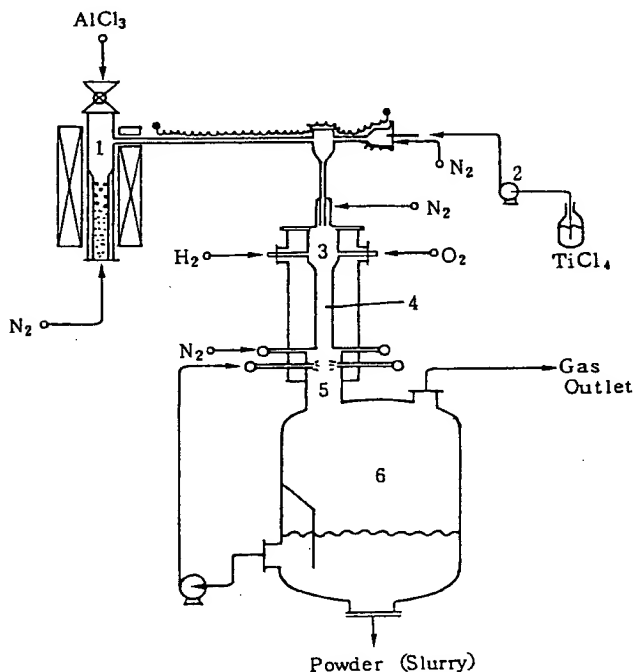
その他、SiH₄の熱分解によってSiの球状超微粒子が、MoO₃-H₂系の反応でMo超微粒子が合成できる。

3. 化学炎法

化学炎法とは、酸素と水素、あるいは酸素と炭化水素(C_xH_y)との燃焼によって形成される火炎中に、金属化合物の蒸気を供給して化学反応を行い、超微粒子を合成する方法である。金属化合物としては、塩化物やフッ化物、あるいは硝酸塩、硫酸塩、

表3 化学炎法による単純酸化物超微粒子の生成例⁴⁹⁾

生成物	原料	粒子形	粒径(μm)		比表面積 (m^2/g)	結晶子径 (μm)
			平均	分布範囲		
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Chloride	Irreg.	2	0.5-6	31.5	-
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Sulfate	Flake		(0.02×1.5)	33.3	-
Co_3O_4	Chloride	Spher.	0.1	0.015-0.2	-	-
Cr_2O_3	Sulfate	Flake		(up to 7μ)	16.6	>0.1
CuO	Chloride	Spher.	0.35	0.008-2	-	<0.1
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sulfate (II)	Spher.	1.5	0.1-5.0	2.1	>0.2
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Chloride (II)	Spher.	0.08	0.02-0.22	-	-
HfO_2	Chloride	Spher.	2	0.2-5	-	-
$\rho\text{-MnO}_2$	Chloride	Irreg.	0.015	0.005-0.04	93	-
Mn_2O_3	Chloride	Spher.	0.25	0.03-1	-	-
Mn_3O_4	Acetate	Spher.	0.14	0.015-0.32	8.5	0.15
NiO	Chloride	Cubic	0.10	0.03-0.20	-	>0.1
SnO_2	Chloride	Irreg.	0.06	0.01-0.14	-	-
ThO_2	Nitrate	Irreg.	1.5	0.015-4	7.3	<0.1
TiO_2	Sulfate	Flake		(up to 15μ)	5.3	>0.1
TiO_2	Chloride	Shell		(up to 25μ)	9.9	>0.1
U_3O_8	Nitrate	Spher.	1.5	0.02-3	3.2	0.1
ZrO_2	Sulfate	Flake.		(up to 5μ)	-	-



注) 1: AlCl_3 蒸発器, 2: TiCl_4 供給ポンプ, 3: 混合部, 4: 反応部, 5: 急冷部, 6: 捕集タンク

図21 化学炎法による $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粒子の合成装置⁵⁰⁾

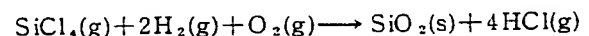
校降塩の水溶液またはアルコール溶液が用いられる。化学炎法による金属酸化物粒子の合成研究は、1940年代から行われている。これまで、カーボンブラックや SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , UO_2 などの単純酸化物, あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系などの複合酸化物, あるいはタングステンやモリブデンなどの金属超微粒子の合成が行われている。

化学炎法で得られる超微粒子は流動性が高い, 粒径が均一といった特徴がある。粒径は原料化合物の濃度と火炎中での滞留時間によって制御できる。

化学炎法では, 炎の温度が生成物の融点より十分高く, かつ生成物の溶融状態での蒸気圧が低い場合は, 粒子は融体を経由して生成するので真球状となる。

3.1 単純酸化物超微粒子

酸水素炎を用いた SiCl_4 からの SiO_2 の合成は次式で表わされる。



この方法により粒径 $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の球状 SiO_2 が

表4 化学炎法による $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系粒子の合成条件⁵⁰⁾

生成物	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$
条件		
流量 Nm^3/h		
O_2	0.9	0.9
N_2 (hot)	0.6	0.8
N_2 (cold)	0.1	0.1
H_2	0.9	0.8
原料供給速度		
$\text{g/h}(\text{total})$	約 150	約 150
温度 $^{\circ}\text{C}$		
Hot N_2	360 (測定値)	360 (測定値)
混合域	1804 (計算値)	1600 (測定値)
反応域	1090 (計算値)	1000 (測定値)
	1200 (測定値)	
滞在時間 (ms)		
混合域*	27	27
反応域**	39	40
	(計算値)	(計算値)

注) * 体積 115cm^3 , ** 141cm^3

工業的に生産されており、主として充填剤として利用されている。同様の反応により、 TiCl_4 からの TiO_2 , AlCl_3 からの Al_2O_3 , あるいは UF_6 からの UO_2 など多数の超微粒子の合成が行われている⁴⁶⁻⁴⁸⁾。表3に単純酸化物の生成例を示す⁴⁹⁾。

化学炎法による生成物の結晶性は化学組成と炎の温度によって異なる。カーボンブラックや SiO_2 は非晶質になる傾向がある。 TiO_2 や Al_2O_3 は高温での滞在時間が短いと非晶質であるが、長いと結晶化する。

3.2 複合酸化物超微粒子

化学炎法による複合酸化物超微粒子の合成については、堀らの $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系についての一連の研究がある⁵⁰⁾。

堀らによる $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系酸化物の合成装置を図21に示す。 AlCl_3 は昇華性の固体であるので流動床タイプの蒸発器で、 TiCl_4 は常温で液体であるので定量ポンプで、それぞれ一定量を供給し窒素をキャリアガスとして火炎部に吹き込む。反応器出口でも窒素を吹き込み、さらにその下流でガスに水を噴霧することにより冷却と粉体の捕集を行っている。表

表5 化学炎法による複合酸化物超微粒子の生成例 I⁴⁹⁾

生成物	原料	粒子形	平均粒径 (μm)	分布範囲	比表面積 (m^2/g)	結晶子径 (μm)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	Sulfates	Flake	(up to 10μ)		—	<0.1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$	Sulfates	Flake	(up to 10μ)		—	<0.1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$	Nitrates	Spher.	0.09	0.015-0.2		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sulfates	Flake	(up to 10μ)		—	<0.1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	Sulfates	Flake	(up to 10μ)		—	<0.1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	Chlorides	Cubic	0.07	0.02-0.12	—	0.1
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Chlorides	Spher.	0.075	0.03-0.22	14.3	0.07
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$	Chlorides	Spher.	0.1	0.02-0.30	10.9	0.1

表6 化学炎法による複合酸化物超微粒子の生成例 II⁴⁹⁾

生成物	原料	粒子形	平均粒径 (μm)	分布範囲
CoAl_2O_4	Sulfates	Flake	(up to 9μ)	
$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	Nitrates	Spher.	0.07	0.015-0.12
PbCrO_4	Nitrates	Spher.	0.22	0.015-0.4
CoFe_2O_4	Chlorides	Spher.	0.07	0.02-0.17
MgFe_2O_4	Chlorides	Spher.	0.07	0.015-0.18
$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$	Chlorides	Spher.	0.09	0.02-0.25
MnFe_2O_4	Chlorides	Spher.	0.05	0.02-0.16
$(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$	Chlorides	Hexagonal	0.05	0.02-0.2
$(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$	Chlorides	Hexagonal	0.05	0.02-0.15
ZnFe_2O_4	Chlorides	Hexagonal	0.12	0.015-0.18
$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	Chlorides	Spher.	0.075	0.02-0.18
BaTiO_3	Acetate-lactate	Spher. and cubes	4	0.2-13
			1.2	0.07-3.5

4に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系粉体の合成条件の例を示す。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系複合粉体の合成では、 AlCl_3 と TiCl_4 を原料とし、混合部温度 1600°C 、滞留時間約70 msの条件で反応を行い、平均粒径30~50 nmの球状粒子が得られている。複合粉体中の TiO_2 の結晶相は主としてルチルで、 Al_2O_3 の結晶相は γ である。ルチルの結晶子径は Al_2O_3 の含有量の多い組成では、約10 nmと小さく、ルチルは Al_2O_3 相中に分散して存在すると考えている。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 間の化合物である $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ はほとんど生成しない。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系複合粉体の合成では、混合部温度 $1600\sim 1800^{\circ}\text{C}$ で反応を行い、平均粒径25~50 nmの

分散性のよい球状粒子が得られている。低温のほうが粒径は大きい。複合粉体中の Al_2O_3 の結晶相は主として δ 、 ZrO_2 は正方晶である。正方晶 ZrO_2 の結晶子径は8~15 nm程度で、 ZrO_2 は Al_2O_3 粒子中に分散して存在すると考えている。

Al_2O_3 - SiO_2 系複合粉体は、 AlCl_3 と SiCl_4 の混合蒸気を1900°Cの火炎中に吹き込むことにより合成される。平均粒径が40~70 nmの分散性のよい球状粒子が得られる。 SiO_2 、 Al_2O_3 とも非晶質であるが、 Al_2O_3 は若干の γ 相を含む。

その他の複合酸化物の合成例を表5、表6に示す⁴⁹⁾。

3.3 金属超微粒子

H_2 - F_2 炎のような還元性炎を用い、フッ化物の還

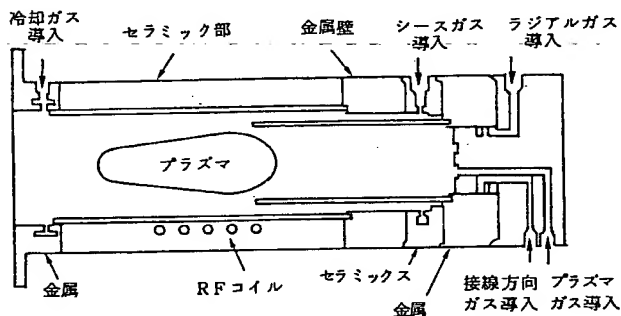


図22 RF誘導プラズマトーチ⁵²⁾

元反応によって、粒径1 μm 以下のW, Mo, W-Mo合金, W-Re合金の超微粒子が、硝酸塩の熱分解・還元反応によってAg, Ag-Pd合金などの球状超微粒子が生成する⁴⁹⁾⁵¹⁾。

4. プラズマ法

セラミックスや金属の超微粒子の合成には熱プラズマが用いられている。熱プラズマは、局所的熱平衡にあるプラズマとして取り扱われ、気体分子・原子やイオンのような重い粒子の温度と電子の温度は等しいと見なすことができる。プラズマの最高温度は10000~30000 Kである。プラズマ法ではプラズマ炎に反応ガスを導入し、反応ガスの化学結合を分解して活性度の高い原子、イオン、ラジカルなどの粒子をつくり出し、それらの反応によって目的の化合物を合成する。

プラズマ法には、直流のアークプラズマを用いる方法と高周波誘導加熱プラズマ(RF誘導プラズマ)を用いる方法があるが、無電極放電である高周波誘導加熱プラズマを用いた合成が主流である。RFプラズマはアークプラズマに比べ、(1)プラズマの径が大きい、(2)気体の流速を遅く保てる、(3)無電極放電なので生成物に電極からの不純物の混入がない、(4)反応ガスの急速加熱に有利である、などの特徴があるが、一方、原料ガスの組成や送込量の増加によってプラズマの冷却、消滅が起こるなどの問題がある。

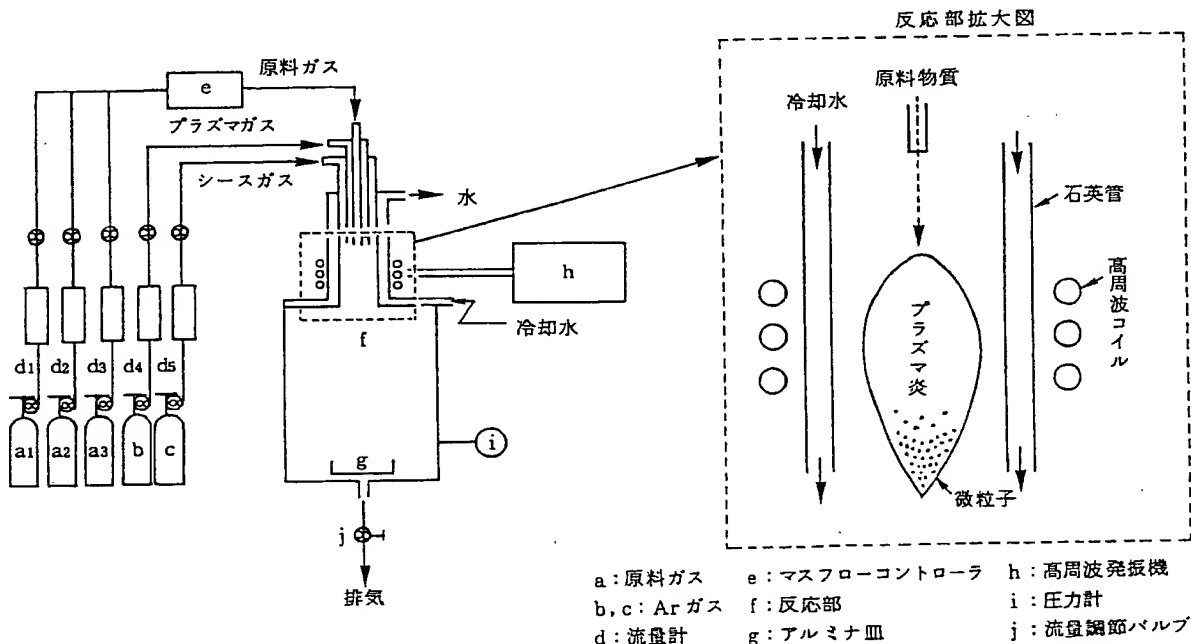


図23 RF誘導プラズマ法合成装置⁵³⁾